



Universidade do Porto

**FEUP** Faculdade de  
Engenharia

FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Mestrado Integrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais

IMPLEMENTAÇÃO DE UM SISTEMA DE  
CONTROLO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO  
FERRO FUNDIDO NODULAR, APLICANDO A  
ANÁLISE TÉRMICA

**Autor da dissertação:** Vitor Manuel Reis da Silva

**Orientador:** Professor Doutor Carlos Alberto Silva Ribeiro

**Orientador na Empresa:** Engenheiro Luís Sierra

Porto, 8 de Julho de 2010

<b>CANDIDATO</b>	Vitor Manuel Reis da Silva	<b>Código:</b> 050508016
<b>TÍTULO</b>	Implementação de um sistema de controlo do processo de produção do ferro fundido nodular, aplicando a análise térmica	
<b>DATA</b>	29 de Julho 2010	
<b>LOCAL</b>	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto – Sala F103 – 12h00	

<b>JÚRI</b>	<b>Presidente</b>	Professor Doutor Henrique Manuel C. Martins dos Santos	DEMM/FEUP
	<b>Arguente</b>	Professor Doutor José Joaquim Carneiro Barbosa	DEM/EEUM
	<b>Orientador</b>	Professor Doutor Carlos Alberto Silva Ribeiro	DEMM/FEUP

## **Agradecimentos**

Para o desenvolvimento e concretização desta dissertação contribuíram várias pessoas, das quais quero expressar os mais sinceros agradecimentos.

Num primeiro momento, quero agradecer ao meu orientador, Professor Doutor Carlos Alberto Silva Ribeiro, pelo estímulo, pela confiança, pelas críticas, e pelos momentos de reflexão que partilhamos.

Não posso deixar de agradecer à direcção da DuritCast, pela oportunidade que me permitiu elaborar a parte prática em regime industrial. Das pessoas que fazem parte da empresa e que contribuíram para a realização deste trabalho, queria salientar o Engenheiro Luís Sierra, pela atenção que me prestou e pelas discussões pertinentes que íamos debatendo. Não queria deixar de referir o Sr. Domingos pelo transporte que me facultou durante a execução do trabalho.

Queria prestar o meu apreço ao Mestre Vitor Anjos, colaborador da OCC-GmbH, pelos esclarecimentos que me transmitiu sobre a análise térmica.

Por último, queria agradecer à minha família, amigos e namorada, pelo tempo que os privei da minha companhia, agradecendo todo o apoio demonstrado e toda a força que me transmitiram no decorrer desta dissertação.

## **Prefácio**

O trabalho descrito na presente dissertação de mestrado, tem como propósito a obtenção do grau de mestre no âmbito da Engenharia Metalúrgica e de Materiais, leccionada na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, pelo Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

A dissertação tem como base um trabalho experimental, realizado em regime industrial entre Março e Junho de 2010, na empresa DuritCast S.A., sob a orientação do Professor Doutor Carlos Alberto Silva Ribeiro, docente na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

## **Resumo**

Esta Tese teve por objectivo fundamental descrever e fundamentar um processo de controlo da produção de banhos de nodular, na plataforma de fusão, aplicado aos ferros da classe GJS 400-15, de matriz essencialmente ferrítica, utilizando a técnica de análise térmica, implementada na Fundição DuritCast S.A. em Águeda.

Esta dissertação inicia-se com o enquadramento teórico, onde são referidas as principais características do ferro fundido nodular, e o processo de produção. Posteriormente faz-se alusão à análise térmica e ao seu potencial para descrever os fenómenos de solidificação, e a sua aplicabilidade no controlo do processo de produção de ferro fundido nodular.

Faz-se a descrição de procedimento utilizado para a produção do trabalho prático, assim como se discutem os resultados obtidos, nomeadamente os que permitem prever através da análise térmica, o efeito das variáveis do processo na microestrutura e no desempenho.

Por fim, elaborou-se uma avaliação crítica dos resultados obtidos e uma reflexão que sobre os métodos utilizados na produção do modelo matemático se obteve.

**Palavras-chave:** ferro fundido nodular; análise térmica; curva de arrefecimento; controlo do processo.

## **Abstract**

This thesis aimed to describe and substantiate a fundamental process controlling the production of nodular baths, on the platform of fusion applied to iron class GJS 400-15, essentially ferritic matrix, using the technique of thermal analysis, implemented in the Foundry DuritCast SA.

This dissertation starts with the theoretical framework, which are referred to the main features of nodular cast iron, and the production process. Subsequently it is referred to the thermal analysis and its potential to describe the phenomena of solidification, and its applicability in monitoring the production of ductile iron. Does the description of procedure used for the production of practical work, as well as discussing the results, particularly those capable of predicting by thermal analysis, the effect of process variables on the microstructure and performance.

Finally, we elaborated a critical evaluation of results and a reflection on the methods used in the production of the mathematical model was obtained.

**Keywords:** ductile iron; thermal analysis; cooling curve; process control.

# Índice

1 Ferro fundido nodular .....	1
1.1 Influência da grafite nas propriedades do ferro fundido nodular.....	1
1.2 Influência da matriz nas propriedades mecânicas do ferro nodular.....	2
1.3 Defeitos típicos da microestrutura de um ferro fundido nodular .....	3
1.4 Propriedades mecânicas do ferro fundido nodular.....	5
1.5 Aplicações.....	6
2 Produção de ferro fundido nodular .....	6
2.1 Composição química típica do ferro fundido nodular não ligado .....	8
2.2 Nodularização .....	9
2.2.1 Nodularizantes.....	9
2.2.2 Desvanecimento do magnésio .....	10
2.2.3 Técnicas de nodularização .....	11
2.3 Inoculação .....	12
2.3.1 Inoculantes .....	12
2.3.2 Técnicas de inoculação.....	13
3 Controlo do processo .....	14
3.1 Análise térmica aplicada à determinação de fenómenos de solidificação .....	15
3.2 Aplicação da análise térmica na produção de ferro nodular .....	17
3.3 Produção com vazamento contínuo e vazamento na colher .....	18
3.4 Desenvolvimento do modelo matemático.....	19
3.5 Pontos críticos das curvas .....	20
3.5.1 Curvas de diferentes tipos de ferro fundido .....	23
3.5.2 Curva característica do ferro nodular hipoeutético .....	24
3.5.3 Curva característica do ferro nodular hipereutético .....	25
3.5.4 Cartuchos (consumíveis).....	26
4 Variáveis que afectam as curvas de arrefecimento.....	27

4.1 Influência da inoculação nas curvas de arrefecimento .....	27
4.2 Efeito do magnésio nas curvas de arrefecimento.....	28
5 Trabalho experimental.....	29
5.1 Descrição do trabalho experimental.....	29
5.2 Descrição do processo de produção do ferro fundido nodular utilizado na realização presente trabalho experimental .....	30
5.3 Descrição do sistema de análise térmica da DuritCast .....	31
6 Amostragem .....	32
6.1 Controlo de variáveis experimentais.....	32
6.2 Descrição do método para a recolha e tratamento das amostras.....	35
6.2.1 Elaboração dos ensaios na empresa .....	35
6.2.2 Preparação das amostras.....	37
6.2.3 Desbaste e polimento .....	38
6.2.4 Análise microestrutural .....	39
7 Análise e discussão dos resultados .....	41
7.1 Correção do Rm .....	44
7.2 Análise dos dados referentes à variação do nodularizante.....	46
7.3 Análise dos dados referentes à variação do inoculante.....	50
7.4 Correlações com mais de duas variáveis .....	53
7.5 Comparação da equação das rectas que correlacionam pontos de origens diferentes.....	55
8 Considerações finais .....	58
9 Sugestões para trabalhos futuros .....	60
10 Referências bibliográficas .....	60

## Índice de Figuras

<b>Figura 1</b> - Efeito da nodularidade, na resistência mecânica, nomeadamente na resistência à tracção e na tensão limite convencional de cedência <sup>[6]</sup> .....	2
<b>Figura 2</b> - Microestruturas típicas dos ferros fundidos nodulares brutos de vazamento: A) matriz perlítica; B) matriz ferrítica; C) matriz mista (ferrite + perlite) <sup>[8]</sup> .....	2
<b>Figura 3</b> - Defeitos característicos dos ferros fundidos nodulares: A) micro-rechupe; B) baixa densidade de partículas; C) grafite explodida; D) grafite chunky; E) flutuação da grafite; F) carbonetos primários <sup>[9]</sup> .....	5
<b>Figura 4</b> - Composição de carbono e silício típica para produzir ferro nodular de qualidade <sup>[4]</sup> .....	8
<b>Figura 5</b> - Colher da técnica Tundish Cover <sup>[2]</sup> .....	12
<b>Figura 6</b> - Colher da técnica Sandwich <sup>[11]</sup> .....	12
<b>Figura 7</b> - Técnica de tratamento por fio fluxado <sup>[4]</sup> .....	12
<b>Figura 8</b> - Esquema da inoculação na moldação. Técnica também utilizada no tratamento de nodularização tardia <sup>[13]</sup> .....	13
<b>Figura 9</b> - Relação entre as curvas de arrefecimento e os diagramas de fases <sup>[6]</sup> .....	15
<b>Figura 10</b> - Representação do desvio entre uma curva de solidificação tipo e a curva de solidificação em condições de equilíbrio <sup>[6]</sup> .....	17
<b>Figura 11</b> - Esquema do processo tratamento e vazamento do ferro fundido, efectuado pelo processo automático de vazamento contínuo, ou pelo processo manual de vazamento à colher <sup>[17]</sup> .....	19
<b>Figura 12</b> – Melhor correlação entre o índice de Mg obtido no laboratório e o índice de Mg calculado através da fórmula apresentada em cima <sup>[15]</sup> .....	20
<b>Figura 13</b> - Curva de análise térmica de um ferro fundido e seus principais pontos críticos <sup>[15]</sup> .....	21
<b>Figura 14</b> - Representação de uma curva de solidificação (T/t) e a respectiva derivada (-dT/dt) <sup>[10]</sup> .....	22
<b>Figura 15</b> - Curva de solidificação dos diferentes tipos de ferro fundido hipoeutéticos <sup>[6]</sup> .....	23
<b>Figura 16</b> - Curva de solidificação típica de um Ferro fundido Nodular <sup>[15]</sup> .....	24
<b>Figura 17</b> – Comparação entre uma curva com solidificação hipoeutética e outra curva com solidificação hipereutética. ....	25



<b>Figura 18</b> - Cadinho da esquerda com telúrio, para obter uma solidificação metaestável, cadinho da direita sem telúrio para obter solidificação estável <sup>[20]</sup> . ....	26
<b>Figura 19</b> - Cadinho de análise térmica AccuVo <sup>®</sup> , desenvolvido pela OCC GmbH <sup>[20]</sup>	27
<b>Figura 20</b> - Correspondência entre duas curvas solidificação do ferro nodular, obtidas pelo cadinho AccuVo <sup>®</sup> , e as respectivas microestruturas. Curva a vermelho tem uma microestrutura típica da fotografia com caixa a vermelho e o mesmo se passa na curva a verde, respectivamente <sup>[20]</sup> . ....	28
<b>Figura 21</b> - Influência do Mg residual sobre a temperatura mínima da reacção eutética <sup>[22]</sup> .....	28
<b>Figura 22</b> - Influência do tratamento de nodularização na curva de solidificação do ferro fundido nodular <sup>[23]</sup> . ....	29
<b>Figura 23</b> – Disposição do sistema de controlo de análise térmica na empresa DuritCast.....	31
<b>Figura 24</b> – Aspecto da curva de arrefecimento do metal base, após o controlo da temperatura liquidus entre 1135 e 1140 °C. ....	35
<b>Figura 25</b> – Cartucho AccuVo e respectivo suporte, durante a solidificação da liga EN GJS 400-15. ....	36
<b>Figura 26</b> – Formato do provete Y utilizado na produção do provete de tracção. ....	37
<b>Figura 27</b> - Corte de uma amostra, para produzir o provete de tracção, para posteriormente maquinar. ....	37
<b>Figura 28</b> – Exemplo demonstrativo do corte da amostra para elaborar a análise metalográfica. ....	38
<b>Figura 29</b> – Sequência dos cortes efectuados à amostra AccuVo, utilizada na análise microestrutural, da liga GJS 400-15. ....	38
<b>Figura 30</b> – Resultados da análise de variância, produzida no Excel.....	40
<b>Figura 31</b> – Comparação entre a microestrutura de uma amostra sem ataque, em tons de cinzento (baixo) e em formato binário (cima). ....	41
<b>Figura 32</b> - Comparação entre o aspecto da microestrutura de uma amostra com ataque, em tons de cinzento (cima) e em binário (baixo). ....	41
<b>Figura 33</b> – Ordem natural de dependências entre o processo e desempenho, passando pelo pela microestrutura. ....	41
<b>Figura 34</b> – Correlação entre o teor de Mg e o teor de grafite, em percentagem. ....	42
<b>Figura 35</b> – Correlação entre o teor de grafite e o Rm corrigido. ....	43

<b>Figura 36</b> – Correlação entre o teor em Mg recuperado e o teor em grafite da microestrutura Rm corrigido. ....	43
<b>Figura 37</b> – Correlação entre o nodularizante e o Rm, utilizando os dados da variação do nodularizante. ....	44
<b>Figura 38</b> – Correlação entre o teor de perlite e o Rm, utilizando os dados da variação do nodularizante. ....	45
<b>Figura 39</b> – Comparação entre correlação do nodularizante com o Rm e do nodularizante com o Rm corrigido. ....	46
<b>Figura 40</b> – Melhor correlação entre o Teor de Mg e a análise térmica, utilizando os dados da variação do nodularizante. ....	46
<b>Figura 41</b> – Correlação entre a curva de arrefecimento e a resistência mecânica. ....	47
<b>Figura 42</b> – Melhor correlação entre a microestrutura e a análise térmica, utilizando os dados da variação do nodularizante. ....	48
<b>Figura 43</b> – Efeito da variação do teor de nodularizante nas curvas de análise térmica. ....	48
<b>Figura 44</b> – Correlação entre a variação T eut up r em função da nodularidade da grafite. ....	49
<b>Figura 45</b> – Correlação da influência do enxofre na nodularidade, utilizando os dados da variação do nodularizante. ....	50
<b>Figura 46</b> – Correlação entre o inoculante e o número de nódulos de grafite, utilizando os dados da variação do inoculante. ....	50
<b>Figura 47</b> – Melhor correlação entre um parâmetro da microestrutura e um parâmetro do desempenho, utilizando os dados da variação do inoculante. ....	51
<b>Figura 48</b> – Correlação que representa a influência do teor de inoculante na nodularidade. ....	52
<b>Figura 49</b> – Correlação que representa o efeito da nodularidade no Rm corrigido, utilizando os dados da variação do inoculante. ....	53
<b>Figura 50</b> – Correlação entre duas variáveis do processo, (teor de inoculante e nodularizante) e o Rm corrigido, utilizando dados da variação do inoculante e do nodularizante. ....	54
<b>Figura 51</b> – Melhor correlação entre a análise térmica e o Rm corrigido, utilizando apenas uma variável. ....	54
<b>Figura 52</b> – Melhor correlação entre duas variáveis de análise térmica (Tliq up g e T eut g) e o Rm corrigido. ....	55

<b>Figura 53</b> – Comparação entre a equação das rectas da mesma correlação, utilizando dados com origens diferentes. Os pontos representados a azul pertencem à gama de trabalho, enquanto os pontos representados a vermelho foram controlados em relação ao CE. ....	56
<b>Figura 54</b> - Comparação entre a equação das rectas da mesma correlação, utilizando dados com origens diferentes. Os pontos representados a azul pertencem à gama de trabalho, enquanto os pontos representados a vermelho foram controlados em relação ao CE. ....	57
<b>Figura 55</b> – Comparação entre a equação das rectas, utilizando dados de origem diferente. Os pontos representados a azul são obtidos pela variação do inoculante e do nodularizante, os pontos a vermelho são obtidos utilizando os dados da variação do inoculante. ....	57
<b>Figura 56</b> - Comparação entre a equação das rectas, utilizando dados de origem diferente. Os pontos representados a azul são obtidos pela variação do inoculante e do nodularizante, os pontos a vermelho são obtidos utilizando os dados da variação do nodularizante. ....	58

# 1 Ferro fundido nodular

O ferro fundido nodular é designado por vários nomes, entre os quais, ferro fundido de grafite esferoidal, ferro dúctil ou simplesmente ferro nodular. É retratado por ferro dúctil (*ductile iron* em anglo-saxónico), pois possui um comportamento análogo aos materiais dúcteis <sup>[1,2,3,4]</sup>. Caracteriza-se por apresentar a grafite sob a forma esferoidal, em bruto de fundição, com matrizes muito distintas, desde totalmente ferríticas a totalmente perlíticas, em ferros nodulares não ligados <sup>[1,2,3,4]</sup>.

## 1.1 Influência da grafite nas propriedades do ferro fundido nodular

A característica da microestrutura que melhor caracteriza e diferencia o ferro cinzento obtido por fundição é a grafite, nomeadamente a sua forma <sup>[1,2,3,4]</sup>. A grafite característica do ferro fundido nodular tem uma forma esférica, que corresponde à forma I e II da norma ASTM A 247-67 <sup>[5]</sup>.

Para obter grafite esferoidal controla-se a composição química, nomeadamente o teor de elementos considerados nodularizantes, como acontece com o magnésio, e elementos que contrariam a formação de nódulos, como o caso do enxofre. Este elemento é importante porque, se o seu teor for elevado a grafite tem tendência a crescer na forma de lamelas <sup>[1,2,3,4]</sup>. Mas esta questão será desenvolvida com mais detalhe no capítulo referente à nodularização.

A forma e a distribuição da grafite influenciam bastante a resistência mecânica e, no caso de haver um aumento da densidade de nódulos de grafite por existir um aumento do inoculante, a resistência mecânica aumenta quando se compara com outra liga com o mesmo carbono equivalente <sup>[2]</sup>.

A forma da grafite também influencia as propriedades relacionadas com a resistência mecânica e a ductilidade do material, diminuindo estas, com a diminuição da nodularidade da grafite (figura 1). A nodularidade da grafite dos ferros fundidos nodulares não deve ser inferior a 80% <sup>[2,6]</sup>.

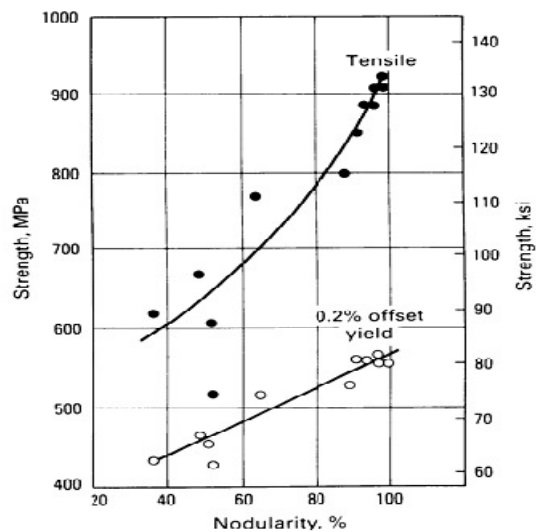


Figura 1 - Efeito da nodularidade, na resistência mecânica, nomeadamente na tensão de ruptura e na tensão limite convencional de proporcionalidade a 0,2% [6].

## 1.2 Influência da matriz nas propriedades mecânicas do ferro nodular

Normalmente os ferros fundidos nodulares não ligados, em bruto de fundição (*as-cast*), apresentam uma microestrutura com uma matriz ferrítica, perlítica ou mista, sendo que esse tipo de matriz depende essencialmente da composição química, das condições de processamento e de solidificação. A figura 2 apresenta três fotomicrografias representativas das microestruturas anteriormente referidas, sendo possível observar o contorno mais ou menos circular da grafite nos três tipos de matriz, (A – perlítica – olho de boi, B - ferrítica, C - ferrítico-perlítica) [1,2,3,4].

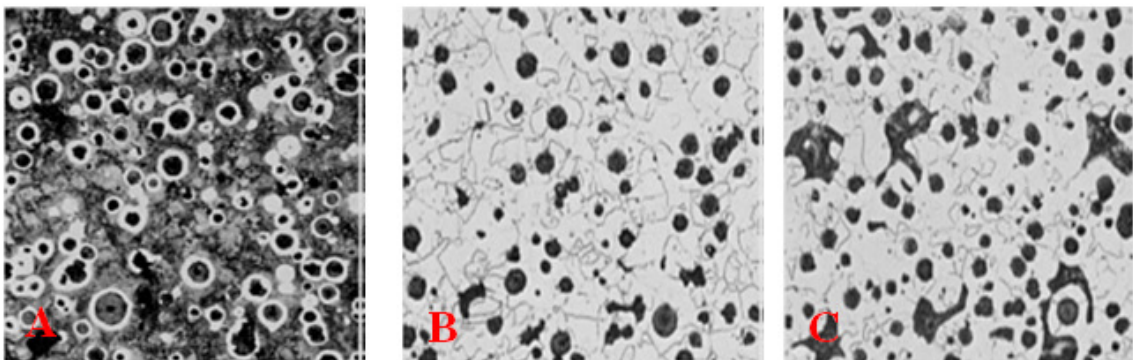


Figura 2 - Microestruturas típicas dos ferros fundidos nodulares brutos de vazamento: A) matriz perlítica; B) matriz ferrítica; C) matriz mista (ferrite + perlite) [8].

A microestrutura de um ferro fundido nodular com matriz perlítica tipicamente apelidada de “olho-de-boi”, é obtida quando a velocidade de arrefecimento, na gama

eutectoide, é suficientemente elevada, ou através da adição de elementos perlitizantes, como o caso do cobre, do níquel ou do estanho <sup>[1,2,3,4]</sup>. Se a velocidade de arrefecimento for lenta, na região eutectoide, ou o carbono equivalente elevado, sobretudo o teor de silício e não se realizarem adições intencionais de elementos perlitizantes, forma-se preferencialmente uma matriz ferrítica. Por exemplo, se comparar a microestrutura de um ferro fundido nodular ferrítico com a microestrutura de um ferro fundido nodular perlítico, verifica-se que são muito diferentes. A microestrutura ferrítica é constituída por ferrite que é uma fase relativamente mais dúctil que a perlite, sendo este constituinte composto por lamelas alternadas de ferrite e cementite <sup>[1,2,3,4]</sup>. Como já foi referido em cima, a forma mais adequada de controlar a microestrutura é controlar a composição química da liga por adição de elementos que favoreçam a formação da fase que se pretenda obter no final, pois cada elemento provoca um efeito diferente na microestrutura, como o caso:

- ✓ Carbono – é um poderoso grafitizante, e para teores superiores a 3,9% proporciona uma redução da resistência mecânica e da tensão de cedência, mas ao mesmo tempo diminui o coeficiente de atrito, por aumento da lubrificação;
- ✓ Silício – é ao mesmo tempo um poderoso grafitizante, e um promotor da formação da ferrite e quanto maior o seu teor, maior é a dureza da ferrite;
- ✓ Enxofre – é um elemento anti-nodularizante, pois dificulta o crescimento da grafite na forma de nódulos, mas deve estar sempre presente num teor baixo controlado, de modo a facilitar a germinação da grafite, em substratos de óxido-sulfuretos complexos;
- ✓ Manganês – estabiliza a perlite, o que aumenta a resistência mecânica mas, em contra partida, influencia negativamente a ductilidade;
- ✓ Níquel – promove a formação de perlite fina o que aumenta a resistência mecânica e a dureza;
- ✓ Cobre – é um perlitizante que provoca um aumento na resistência mecânica <sup>[2,7]</sup>.

Para além da microestrutura propriamente dita, existe outro parâmetro que influencia directamente o desempenho das ligas vazadas, nomeadamente os defeitos.

### **1.3 Defeitos típicos da microestrutura de um ferro fundido nodular**

As propriedades mecânicas de uma liga são sempre influenciadas pela microestrutura e pelos defeitos presentes (inclusões não metálicas, porosidade e

rechupes) que por sua vez, dependem dos parâmetros do processo de produção. Neste ponto, faz-se referência aos defeitos mais comuns que afectam a microestrutura dos ferros fundidos nodulares (figura 3).

Um dos defeitos típicos na fundição do ferro fundido nodular é a formação de micro-rechupe (figura 3-A), que tem tendência a formar-se sempre que há um crescimento dendrítico primário assinalável que pode ser provocado por diferentes factores, de onde se destaca a alta temperatura de vazamento, inoculação desadequada ou ainda, elevada quantidade de magnésio residual no banho. O magnésio tem um grande efeito sobre a tendência à formação de micro-rechupe nos ferros nodulares, principalmente para valores acima de 0,05% <sup>[9]</sup>.

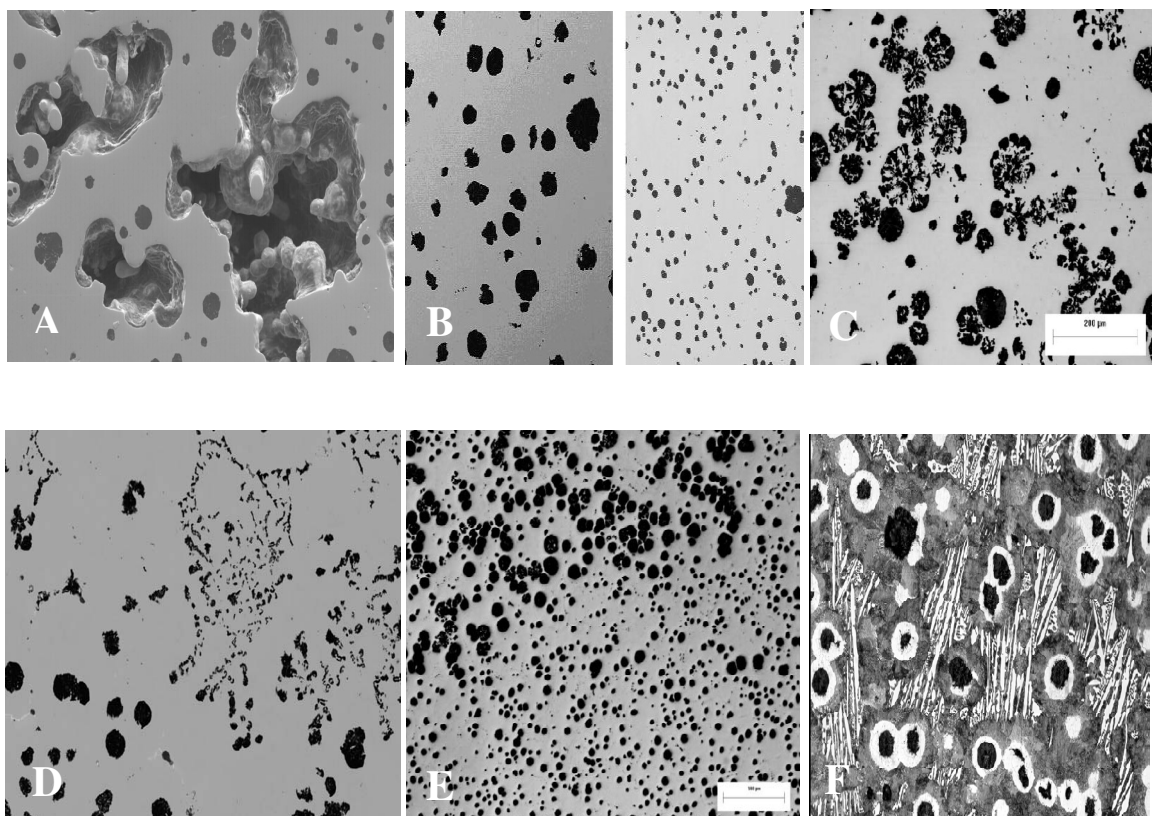
Outro defeito característico nos ferros fundidos é a baixa densidade de nódulos (figura 3-B). Este tipo de defeito está relacionado com a inoculação, nomeadamente quando esta é insuficiente ou quando o tempo de espera promove a diluição dos elementos activos do inoculante, diminuindo o seu potencial para formar nódulos <sup>[9]</sup>.

A grafite explodida (figura 3-C) é originada pela presença de terras raras em excesso <sup>[9]</sup>. As terras raras são bons grafitizantes, porque controlam elementos não desejados, como o chumbo, o bismuto, ou o antimónio. Se na carga não existirem elementos como os referidos anteriormente, para reagir com as terras raras, a probabilidade de se formar grafite explodida aumenta, no caso de não haver um controlo efectivo na sua adição <sup>[9]</sup>.

A grafite chunky (figura 3-D) aparece pelas mesmas razões que a grafite explodida e ainda pela variação do carbono equivalente. Normalmente, aparece em secções mais finas <sup>[9]</sup>.

A flutuação da grafite (figura 3-E) é muito comum em fundidos com uma espessura elevada e em ferros fundidos hipereutéticos, onde os nódulos formados no interior emergem para a superfície, devido à baixa densidade da grafite e à velocidade de solidificação lenta <sup>[9]</sup>.

A formação de carbonetos está relacionada com a presença do magnésio e de outros elementos carborígenos no banho, apesar disso, a formação de carbonetos no ferro fundido nodular está normalmente associada a uma inoculação deficiente (figura 3-F) <sup>[9]</sup>.



**Figura 3 - Defeitos característicos dos ferros fundidos nodulares: A) micro-rechupe; B) baixa densidade de partículas; C) grafite explodida; D) grafite chunky; E) flutuação da grafite; F) carbonetos primários <sup>[9]</sup>.**

## 1.4 Propriedades mecânicas do ferro fundido nodular

As propriedades mecânicas de uma liga dependem da microestrutura que lhe está associada, nomeadamente das fases que a constituem, assim como da quantidade e qualidade de defeitos que possam estar incorporados. Na realidade, a presença de defeitos apenas altera a microestrutura, podendo variar a distribuição dos constituintes, criar rechupes, formar fases duras, etc... E, como o desempenho depende directamente da matriz, se estas forem diferentes, as propriedades mecânicas das ligas na realidade também vão ser diferentes <sup>[2]</sup>.

Ao comparar os tipos de matriz características de bruto de fundição, observa-se a partir da tabela 1 que a matriz confere propriedades muito diferentes ao ferro fundido nodular <sup>[2]</sup>.

Ao comparar os dois tipos de matriz mais comuns no ferro fundido bruto de vazamento, é evidente a maior resistência da matriz perlítica em relação à matriz ferrítica, pois apresenta uma tensão de ruptura ( $R_m$ ), tensão limite convencional de proporcionalidade a 0,2%, módulo de Young e dureza superiores à matriz ferrítica.



Contudo, a matriz perlítica perde na ductilidade, onde a matriz ferrítica apresenta 17% de extensão após ruptura ou mais, face aos 2% que caracterizam a matriz perlítica <sup>[2]</sup>.

**Tabela 1 - Propriedades mecânicas de um ferro fundido nodular com matriz ferrítica e com matriz perlítica <sup>[2]</sup>.**

<b>Matriz</b>	<b>Rm</b>	<b>Rp 0,2%</b>	<b>A</b>	<b>Módulo de Young</b>	<b>Dureza</b>
<b>Metálica</b>	(MPa)	(Mpa)	(%)	(GPa)	HB
<b>Perlítica</b>	<b>705</b>	<b>402</b>	<b>2</b>	<b>420</b>	<b>229-302</b>
<b>Ferrítica</b>	<b>370</b>	<b>230</b>	<b>17</b>	<b>320</b>	<b>&lt; 179</b>

## 1.5 Aplicações

O ferro fundido nodular tem aplicações em vastas áreas como a indústria automóvel, construção ferroviária, condutas de fluidos, agricultura entre outros.

No ramo automóvel o ferro fundido nodular é aplicado em componentes de “power-train”, suspensão, direcção, colectores de escape, segmentos, pois a sua utilização garante uma boa relação peso/resistência.

Nas condutas de fluidos, os tubos de ferro cinzento têm vindo a ser substituídos por tubos de ferro nodular, que possuem maior ductilidade e permitem utilizar tubos de espessura mais fina sem comprometer a resistência.

Outra das grandes áreas de aplicação é a engenharia, onde o ferro nodular tem vindo a substituir alguns aços na produção de mandris e moldes, para plástico e borracha <sup>[6]</sup>.

## 2 Produção de ferro fundido nodular

O processo de fabrico de ferro fundido nodular inicia-se com a escolha da carga, pois é um factor determinante para a elaboração de uma liga porque, se a composição química dos diferentes constituintes da carga não for conhecida, pode-se correr o risco de contaminar o banho com elementos indesejáveis. Os tipos de matérias-primas mais utilizados na indústria para produzir ferro fundido são: os lingotes, retornos, sucata de fundição de aço e sucata de fundição de ferro fundido.

Os lingotes de ferro fundido são muito dispendiosos, por isso são normalmente utilizados apenas para corrigir a composição química, e diluir o teor de elementos residuais <sup>[4,6]</sup>.

A sucata de fundição de aço representa a maior percentagem da carga, principalmente por ser mais barata que os lingotes. Porém, é necessário conhecer a origem da sucata para antever a sua composição, e garantir que não possui elementos nefastos para a liga que se pretende produzir.

A grande vantagem dos retornos é o conhecimento da composição química e o seu baixo valor de aquisição, por se tratar de excedentes do processo. Os retornos devem ser separados por tipos de liga <sup>[4,6]</sup>.

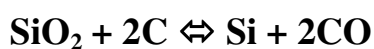
A sucata de fundição de ferro fundido pode ser muitas vezes uma fonte de elementos perniciosos como o enxofre e o fósforo, por isso a sua utilização não é de todo recomendada.

O fabrico do ferro fundido nodular em ambiente industrial processa-se em duas etapas:

- ✓ Elaboração do banho base;
- ✓ Tratamento do banho com nodularizante e inoculante.

Na primeira parte do processo, a carga é fundida e a composição química do carbono e do silício é ajustada, com FeSi, SiC, ou C, dependendo das necessidades do acerto. Na mesma ocasião é efectuada a adição de outros elementos, para produzir ferros fundidos ligados, com propriedades especiais. Por exemplo, quando é necessário otimizar a ductilidade ou a resistência a elevadas temperaturas, efectuam-se adições controladas de elementos que realcem tais propriedades <sup>[4,6]</sup>.

Durante o processo de produção, deve-se ter em atenção o sobreaquecimento do banho (aumento excessivo da temperatura durante um período de tempo determinado), porque surge o risco de se destruírem os germens de grafite, o que influencia negativamente a densidade de nódulos, bem como pode potenciar a formação de carbonetos, por haver uma destruição dos possíveis núcleos de formação e crescimento da grafite <sup>[4,6]</sup>. Para além deste problema existe a possibilidade haver destruição do refractário do forno. A degradação do refractário acontece se for ultrapassada a temperatura de reversão que na prática industrial se situa próximo dos 1420°C. Acima desta temperatura a reacção de redução da sílica desloca-se para a direita, como descreve a equação seguinte:



(Equação 1)

## 2.1 Composição química típica do ferro fundido nodular não ligado

No final do processo de produção da liga (fusão da carga e tratamentos de nodularização e inoculação), a sua composição química final deve situar-se na gama apresentada na tabela 2.

Tabela 2 - Composição química típica do ferro fundido nodular não ligado <sup>[4]</sup>.

Elemento	Composição %
Carbono	3,60 a 3,90
Silício	1,80 a 2,80
Manganês	<0,80
Fósforo	<0,05
Enxofre	<0,02
Magnésio	0,03 a 0,05

O teor de carbono e de silício normalmente utilizado na produção de ferro fundido nodular está contido dentro de uma gama bem definida, onde o risco de ocorrerem defeitos por existir um excesso ou um défice de um destes elementos no banho é minimizado. Por exemplo, a figura 4 identifica alguns problemas que podem surgir quando o teor de carbono e/ou silício se encontram fora da gama ideal <sup>[4]</sup>.

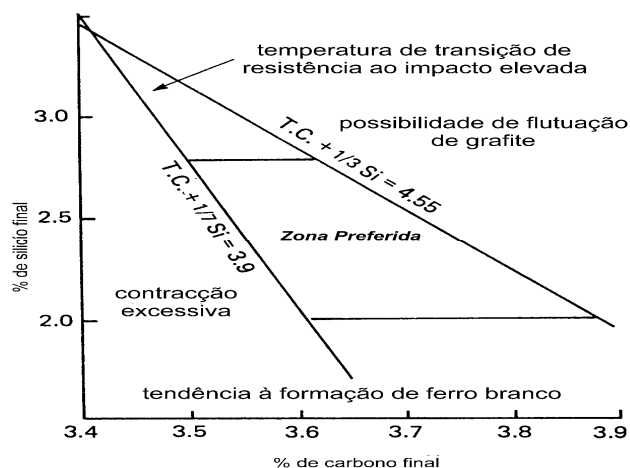


Figura 4 - Composição de carbono e silício típica para produzir ferro nodular de qualidade <sup>[4]</sup>.

No caso do teor de silício e de carbono estar abaixo da gama, existe o risco de formação de ferro branco. Para além da formação de ferro branco, existe ainda a possibilidade da contracção do metal durante a solidificação aumentar, originando a formação de rechupes, devido à diminuição da expansão gráfica <sup>[7]</sup>.

No caso de existir um teor de carbono e silício superior à gama recomendada é possível que se detecte o fenómeno de flutuação da grafite. Na possibilidade de ocorrer

apenas um aumento do teor em silício, existe a possibilidade de ocorrer um aumento da dureza da ferrite, o que implica uma diminuição da resistência ao choque. O manganês, por seu lado, é um perlitizante muito activo e, no caso dos ferros fundidos com matriz ferrítica, o seu teor deve ser o mais baixo possível. Para ferros fundidos perlíticos o seu teor pode ascender a 0,8%. Para teores superiores é possível que ocorra a precipitação de carbonetos. Tanto o fósforo como o enxofre são elementos que não são desejados no banho mas estão sempre presentes e, quanto menor for o teor destes elementos no banho maior é a qualidade da liga. O Mg, por sua vez, deve ter um teor superior a 0,03%, pois para valores inferiores ao referido, existe a possibilidade de formar grafite vermicular, típica do ferro compacto. Por outro lado, o teor em Mg não deve ultrapassar os 0,05% pois acima deste valor há uma forte possibilidade de formar carbonetos <sup>[9]</sup>.

## **2.2 Nodularização**

A nodularização é um tratamento efectuado ao banho de ferro fundido, com vista a modificação da forma final da grafite, de lamelar para esferoidal.

O processo resume-se simplificadaamente à adição ao banho de um elemento nodularizante, normalmente magnésio, na forma de uma liga Fe-Si-Mg. O magnésio adicionado reage de forma violenta, neutralizando o enxofre e o oxigénio, formando MgS e MgO respectivamente. A formação destes dois compostos fixa o S, do qual resulta o aumento da tensão interfacial entre os planos de crescimento da grafite e o banho, promovendo o crescimento da grafite na forma esferoidal. O magnésio adicionado deve ser tal que, após a formação do sulfureto e do óxido exista ainda um teor residual entre 0,03 e 0,05% de Mg <sup>[2,4,6]</sup>.

### **2.2.1 Nodularizantes**

Os nodularizantes são constituídos por dois componentes distintos: o elemento activo o sistema portador. O elemento activo normalmente pertence ao grupo dos elementos alcalino terrosos, com realce para o Mg, o Ce, o Ca e algumas terras raras. O sistema portador, geralmente é uma liga de FeSi, mas o suporte dos elementos activos também pode ser efectuado com ligas de Cu ou Ni <sup>[2,4]</sup>.

Dos elementos activos referidos, o Mg é o preferido pelas empresas de fundição por ser o mais económico, apesar do seu efeito nodularizante sofrer um desvanecimento que pode ser entendido como a perda de um qualquer elemento ou efeito, em função da

temperatura e, sobretudo do tempo. O magnésio normalmente é adicionado na forma de liga Fe-Si-Mg, com uma percentagem em Mg que varia entre 1,5 e 30% [2,4].

Por exemplo, o cálcio, é um elemento que se detecta muitas vezes nas ligas FeSiMg. O cério é apresentado como uma alternativa ao Mg e tem a vantagem de não desvanecer com o tempo, mas é um elemento mais caro que o Mg e, quando em excesso pode originar a deformação da grafite [2,4].

### 2.2.2 Desvanecimento do magnésio

O teor de Mg que fica dissolvido no banho após o tratamento de nodularização, é sempre inferior ao teor que é adicionado, isto acontece porque, o Mg reage com o oxigénio e enxofre que se encontram no banho metálico, formando sulfuretos e óxidos. Não obstante, o magnésio também sofre perdas por acção térmica associada à vaporização. Isto acontece, porque a tensão de vapor do Magnésio atinge uma atmosfera aos (1100°C) enquanto o tratamento do banho se realiza a temperaturas entre os 1400 e os 1500 °C, para os quais aquela tensão de vapor atinge valores próximos de 11 atmosferas [2,4].

Assim, para além do teor adicional que se tem que introduzir no banho, devido à flutuação dos teores de oxigénio e enxofre, é necessário prever a quantidade de Mg que se perde por vaporização [3,6]. De forma a tentar contornar este facto, existem fórmulas expeditas, como a equação 2, que permitem estimar a quantidade de ferro-liga que se deve adicionar aos banhos [4].

$$Q = \left\{ \frac{P \times [0,76(\%S - 0,01) + K + t \times 10^{-3}]}{\left( \frac{R \times \%Mg}{100} \right)} \right\} \times \left( \frac{T}{1450} \right)^2 \quad (\text{Equação 2})$$

Nesta equação Q é o peso (em Kg) de ferro liga de magnésio a ser adicionado à colher, P é o peso (em Kg) de metal a ser tratado, %S expressa o teor de enxofre, K representa a concentração de magnésio existente no banho, t é o tempo médio entre o tratamento e o vazamento da última moldação expresso em minutos, R é o rendimento em percentagem da adição do magnésio após tratamento, %Mg representa a concentração de magnésio na liga de tratamento e finalmente, T representa a temperatura à qual o tratamento é efectuado em graus célsius [4,10].

Contudo, a fórmula que está representada na equação 2 deixa de lado alguns aspectos importantes que influenciam a quantidade de Mg que se deve adicionar. Uma

das falhas que é possível detectar na fórmula está relacionada com a ausência de um coeficiente que leve em consideração o teor de oxigénio do banho pois, este também consome Mg na formação de óxidos de Mg. Outra lacuna que é possível detectar nesta equação prende-se com o facto de não existir um factor que correlacione a presença de outro elemento que possa auxiliar o Mg no consumo do oxigénio e do enxofre <sup>[4,10]</sup>.

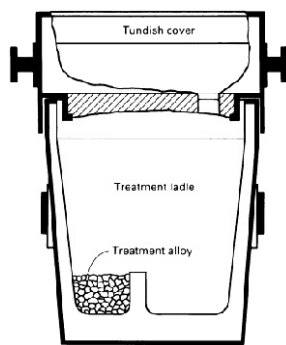
Outro método que é possível utilizar para determinar a quantidade de Mg que se deve adicionar é o método da recuperação do Mg. Este, prevê a quantidade de Mg que fica dissolvido no banho. Esta técnica é descrita pela equação 3, relaciona a quantidade de Mg que se adiciona com a quantidade de S que está presente no banho. Através do balanço entre a quantidade de magnésio adicionado e a quantidade de Mg dissolvido no banho (valor que é detectado pelo espectrómetro) pode obter-se a taxa de recuperação do Mg. O teor de Mg que não é recuperado sofre uma reacção com o enxofre formando um sulfureto de magnésio MgS <sup>[4,10]</sup>.

$$\% \text{ Recuperação} = \left[ \frac{\% Mg_{final}}{\% Mg_{adicionado} \frac{3}{4} \% S_{inicial}} \right] \times 100 \quad (\text{Equação 3})$$

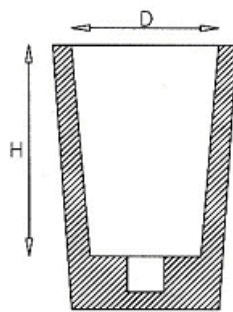
No entanto, para além da relação existente entre o teor de enxofre e o teor de Mg final, existem outros factores que podem fazer variar as perdas de Mg. Por exemplo a utilização de colheres de forma e tamanho diferente, temperatura de tratamento, quantidade de metal a tratar. Embora, a aplicação das fórmulas seja uma ajuda importante, a sua utilização deve ser feita com alguma precaução, pois existem variáveis que não estão contempladas nas equações <sup>[4,10]</sup>.

### 2.2.3 Técnicas de nodularização

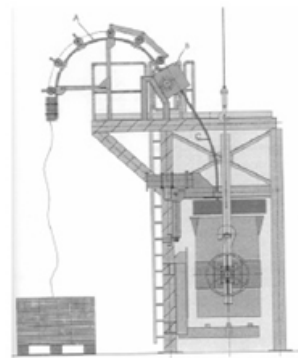
Como já foi referido, a adição de Mg normalmente é feita na forma de ferro-ligas FeSiMg que possuem uma densidade relativamente baixa, quando comparadas com a do banho de ferro fundido, pelo que têm tendência a flutuarem. Para minimizar as perdas de magnésio desenvolveram-se técnicas para adição do nodularizante como o processo “Tundish Cover” (figura 5), “Sandwich” (figura 6), a nodularização por fio fluxado (figura 7) e a nodularização na moldação (figura 8). Estes processos são utilizados consoante o tipo de tecnologia instalada, quantidade de metal a tratar, tipos de nodularizante utilizado, tamanho da série e os custos associados ao processo <sup>[2,4]</sup>.



**Figura 5 - Colher da técnica Tundish Cover <sup>[2]</sup>.**



**Figura 6 - Colher da técnica Sandwich <sup>[11]</sup>.**



**Figura 7 - Técnica de tratamento por fio fluxado <sup>[4]</sup>.**

## 2.3 Inoculação

O tratamento de inoculação é primordial para a formação de grafite nos ferros fundidos. Na ausência do tratamento de inoculação, o banho fica com um potencial de germinação da grafite substancialmente inferior, o que pode originar a precipitação de carbonetos <sup>[4,12]</sup>.

A adição de ferro-ligas com alguns elementos activos como o cálcio, o estrôncio ou cério, entre outros, favorecem a formação de germens para precipitação da grafite. Este tratamento para além de aumentar o número de germens de grafite, diminuí o sobreaquecimento eutético. Assim, evita-se a formação de carbonetos e favorece-se a precipitação da grafite <sup>[4,12]</sup>.

### 2.3.1 Inoculantes

Os inoculantes são essencialmente ligas FeSi, que funcionam como sistema portador e o silício como potenciador da germinação da grafite, pela via do aumento da actividade do carbono no banho. A presença de elementos activos na ferro-liga, como o cálcio, bário e estrôncio, promovem a formação de germens, onde o carbono pode mais facilmente precipitar, favorecendo a solidificação heterogénea. Os nodularizantes e os inoculantes partilham o mesmo tipo de ferro-liga como suporte, embora possuam diferentes elementos activos. Os elementos que promovem a inoculação estão presentes em diferentes teores, dependendo da marca de inoculante ou do próprio agente de inoculação, mas em regra adiciona-se cerca de 0,3% de inoculante à colher. Este teor de inoculante que se adiciona é meramente indicativo, pois a quantidade de inoculante que

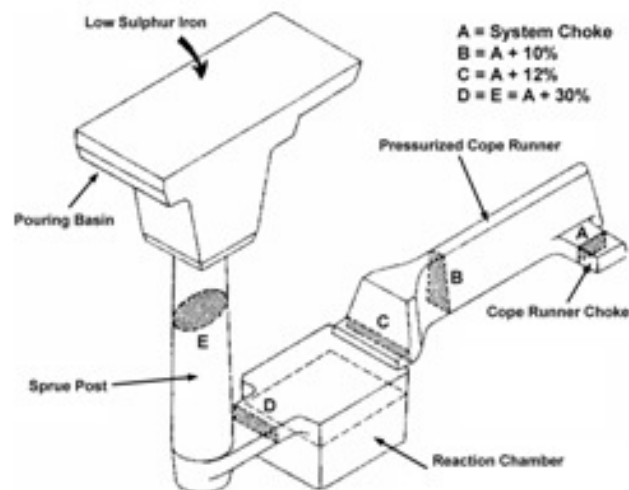
é necessário adicionar depende do tipo de processo, do tipo de inoculante que se utiliza e do estado do metal de base <sup>[4]</sup>.

Os elementos activos normalmente estão presentes em pequenas concentrações, dependendo da composição química do inoculante e do fabricante. A granulometria do inoculante varia em função do tempo de espera entre o tratamento e o vazamento. Na inoculação prematura utilizam-se granulometrias mais grosseiras, para tempos de espera maiores e para colheres com mais metal, normalmente entre os 5 e os 10 mm. Caso o tratamento seja tardio, que ocorra durante o vazamento, as partículas de inoculante devem ter um tamanho calibrado entre os 0,5 e os 2 mm <sup>[2,4]</sup>.

### 2.3.2 Técnicas de inoculação

A inoculação pode ser prematura ou tardia. A prematura referem-se às técnicas de inoculação na colher e a inoculação tardia no jacto de vazamento ou na própria moldação, como está exemplificado na figura 8 <sup>[2,4]</sup>.

A inoculação no jacto de vazamento é muito característica das linhas de vazamento automático e, tem a vantagem de minimizar as perdas por dissolução <sup>[2,4]</sup>. Já a inoculação na moldação não é muito utilizada, como único método de inoculação, mas funciona como um reforço à inoculação primária. As duas técnicas de inoculação tardia têm o problema de não ser possível corrigir a inoculação no momento <sup>[2,4]</sup>.



**Figura 8 - Esquema da inoculação na moldação. Técnica também utilizada no tratamento de nodularização tardia <sup>[13]</sup>.**



### 3 Controlo do processo

O controlo do processo de produção de ferro fundido nodular é bastante importante, devido às inúmeras variáveis associadas que condicionam a qualidade do banho. A relação de todas as variáveis do processo contribui para a obtenção da microestrutura final da liga. Quando se refere que o metal vazado não cumpre as características pretendidas, pode-se referir inúmeras incorrecções como é o caso da composição química, inclusões, segregações, nodularidade insuficiente entre outros [10,14].

Os métodos tradicionais de controlo, como a análise metalográfica e os ensaios mecânicos, por exemplo, funcionam bem no controlo da qualidade, pois são métodos muito fiáveis, mas são métodos de execução lenta para o controlo do processo de fabrico, em tempo real. Assim, através dos métodos normais de análise, só é possível detectar o erro quando a peça já está vazada, o que implica que esta seja por vezes sucutada porque está fora da especificação. O método mais divulgado para controlar o processo de produção é por análise química, utilizando um espectrómetro. Este método é eficaz, pois determina o teor de cada elemento existente na liga [10,14]. Quando se controla unicamente a composição química, está implicitamente a admitir que é o único parâmetro que influencia o desenvolvimento da microestrutura, o que não é verdade. Por exemplo, se os teores de ambos (carbono e silício) estiverem na parte inferior do intervalo de composição, o carbono equivalente resultante vai ser substancialmente inferior, ao carbono equivalente que se obtém, por exemplo o teor destes elementos estiver na gama superior do intervalo de composição. Este tipo de alteração na composição química pode alterar significativamente o tipo de solidificação das duas ligas, e o tipo de microestrutura [10,14].

O processo de produção de ferro fundido quando é apenas controlado pelo espectrómetro, para além de não detectar o tipo de solidificação que está associado à liga, também não prevê o estado de inoculação que o metal de base possui. Ao fazer uso de uma técnica que permite conhecer este tipo de informação, como o caso da análise térmica, é possível regular a quantidade de inoculante que se deve adicionar para cada tratamento, não efectuando adições desnecessárias, sem comprometer a sanidade das peças [10].

A introdução da análise térmica no processo de controlo dos banhos veio alterar o processo de produção, de um sistema de constatação, para um sistema de previsão e

correção antecipada, que permite a correção das irregularidades do banho antes de se efectuar o vazamento na cavidade moldante <sup>[10,14]</sup>.

### 3.1 Análise térmica aplicada à determinação de fenómenos de solidificação

A análise térmica é um método clássico para determinação dos diagramas de fase, que ao registar a curva de solidificação (temperatura/tempo) de uma liga com composição conhecida, detecta as transformações de fase através das inflexões características de cada curva. A figura 9 apresenta uma ideia simplista da relação entre as inflexões, os patamares da curva de análise térmica e os diagramas de fase.

A análise térmica começou a ser utilizada por volta da década de 60 do século passado, no controlo do processo para a produção de ferro fundido, essencialmente na previsão da composição química em carbono e em silício <sup>[6,10,14]</sup>.

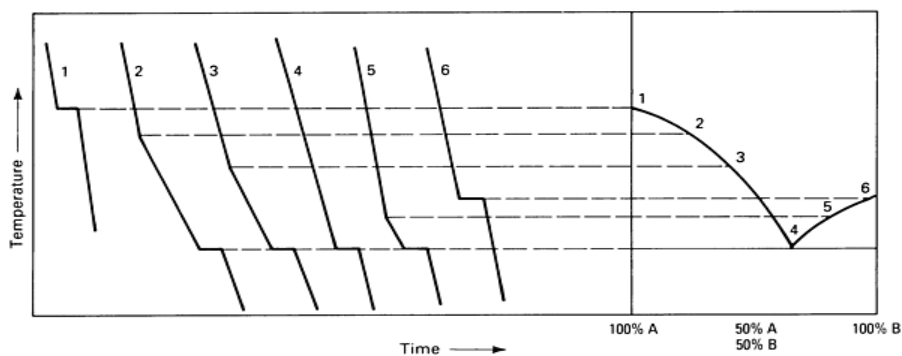


Figura 9 - Relação entre as curvas de arrefecimento e os diagramas de fases <sup>[6]</sup>.

As curvas de arrefecimento descrevem o balanço entre o calor gerado pela amostra, (calor latente de transformação e calor sensível) e o calor extraído para o meio exterior por condução, convecção e radiação.

Antes de se iniciar a solidificação primária, a curva  $dQ/dt$  – variação do calor em função do tempo - apresenta um declive sempre igual e corresponde à variação calor sensível libertado no meio líquido ao longo do tempo. Nesta situação o calor gerado é igual ao calor transportado e pode ser estimado pela equação 4

$$\frac{dQ}{dt} = V \cdot \rho \cdot C_p \frac{dT}{dt} \quad (\text{Equação 4})$$

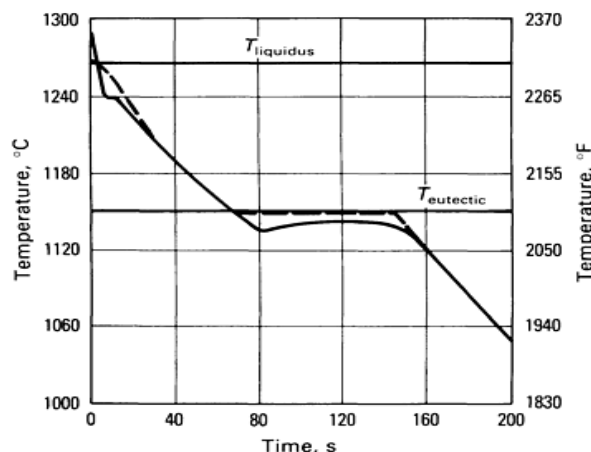
onde ,V corresponde ao volume da amostra,  $\rho$  densidade média do metal líquido,  $C_p$  é o calor específico e  $dT/dt$  é a variação da temperatura ao longo do tempo.

Quando se inicia a solidificação a libertação de calor pode ser transcrita pela equação 5 <sup>[6,10,14]</sup>.

$$\frac{dQ}{dt} = \left( V \cdot \rho \cdot C_p + \rho \Delta H \frac{df}{dT} \right) \frac{dT}{dt} \quad (\text{Equação 5})$$

Nesta equação, o  $\Delta H$  corresponde ao calor latente de solidificação,  $df/dT$  é a variação da fracção sólida com a temperatura. Ao comparar as duas equações referidas anteriormente, verifica-se que na equação 5, para além dos parâmetros referidos na equação 4, também é afectada pelo calor latente de transformação que varia com a quantidade de fracção sólida formada. Quanto mais rápida for a transformação, maior é a quantidade de calor libertado por unidade de tempo e maior vai ser a variação do declive da curva temperatura/tempo. Quanto maior for a velocidade de crescimento do sólido menor será o declive da curva temperatura/tempo <sup>[6,10,14]</sup>.

O sobrearrefecimento pode ser definido como a menor temperatura que a curva  $T/t$  apresenta em relação à temperatura de equilíbrio, para qualquer transformação de alotrópica ou de estado físico. Quanto menor for a temperatura da liga antes do início da transformação relativamente à temperatura de equilíbrio, maior é o sobrearrefecimento. Quanto maior é o sobrearrefecimento, maior é a quantidade de núcleos de fase sólida que se formam. Se os referidos núcleos continuarem a crescer, promovem a libertação de uma determinada quantidade de calor que vai originar uma variação no declive da curva de arrefecimento. No caso da reacção eutética, a libertação de calor latente de transformação é tão rápida, que a determinada altura a temperatura localmente em vez de diminuir, sobe. Ao aumento de temperatura durante o arrefecimento, chama-se recalcência. Estes pormenores descritos até ao momento são fáceis de identificar, quando se compara uma curva de arrefecimento típica, com a curva de arrefecimento em condições de equilíbrio, figura 10 <sup>[6,10,14]</sup>.



**Figura 10 - Representação do desvio entre uma curva de solidificação tipo (traço contínuo) e a curva de solidificação em condições de equilíbrio (traço descontínuo) [6].**

A partir destes conhecimentos ténues sobre análise térmica, é possível detectar as temperaturas de início e de fim de transformação e a duração das reacções. A partir da variação das curvas de arrefecimento é possível detectar as diferentes transformações, a partir das quais é possível caracterizar a liga. Assim, a análise térmica pode ser considerada uma impressão digital dos fenómenos que acontecem ao longo do arrefecimento da liga, desde o estado líquido até à temperatura ambiente [6,10,14].

Com o desenvolvimento tecnológico existiu uma evolução no registo digital das curvas, que permite manipula-las quase em tempo real. Este avanço técnico aliado ao desenvolvimento de softwares de análise térmica neste momento permite obter muito mais informação, para além da determinação do carbono equivalente.

A análise térmica é uma ferramenta muito versátil pois permite obter informações em tempo real sobre a temperatura das transformações de estado físico e/ou metalúrgicas. 90 segundos após o início do ensaio de análise térmica, é possível obter dados que permitem prever o estado de inoculação, nodularidade, tipo de matriz, entre outras informações [6,10,14].

### **3.2 Aplicação da análise térmica na produção de ferro nodular**

O controlo da microestrutura dos ferros fundidos é muito importante, em especial o ferro nodular, pois a microestrutura e consequentemente as propriedades mecânicas, estão intimamente relacionadas com o sucesso dos tratamentos de nodularização e inoculação. Tendo em conta esta informação, a aplicação da análise

térmica para antecipar os fenómenos de solidificação e a qualidade do banho é bastante eficaz.

No caso de haver défice de algum elemento pode-se sempre efectuar medidas correctivas actuando sobre as condições de elaboração do banho, com relevo para o ajustamento da sua composição química <sup>[10,15]</sup>.

O controlo da qualidade do banho, através do software de análise térmica, desenvolvido pela OCC GmbH, é bastante simples e resume-se a dois ensaios. O primeiro é feito junto ao forno de fusão e basicamente pretende obter informação sobre a composição química em C e Si, e a temperatura de liquidus (*input*). Através destes dados é possível prever a quantidade de inoculante e nodularizante que é necessário adicionar ao banho (*output*). O segundo ensaio é efectuado antes do vazamento e serve como controlo e garantia de que o banho está conforme, no caso de o banho não estar conforme é necessário efectuar correcções <sup>[10,15]</sup>.

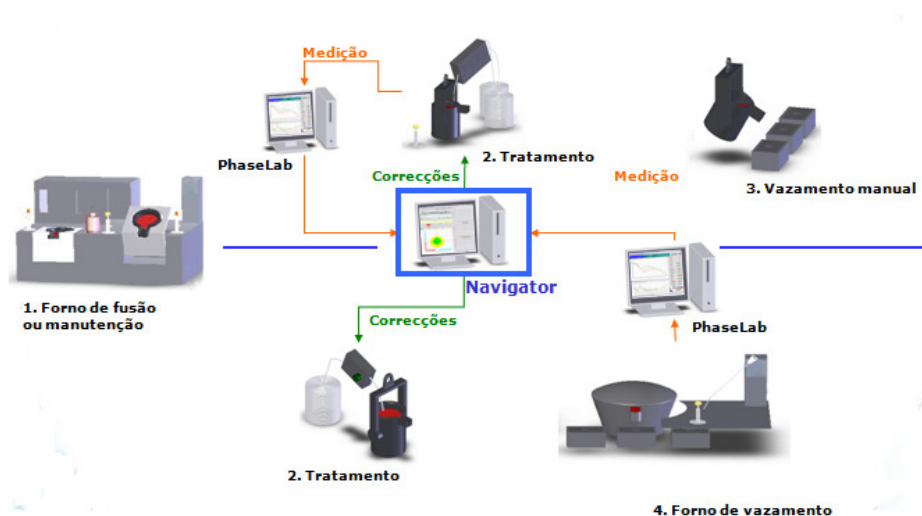
### **3.3 Produção com vazamento contínuo e vazamento na colher**

Como já foi referido no ponto anterior, o software de análise térmica desenvolvido pela OCC GmbH é normalmente utilizado em dois momentos distintos, no controlo do processo de produção do ferro fundido. Estes dois ensaios, são aplicáveis em processos onde o vazamento pode ser automático ou manual, figura 11. O primeiro controlo acontece junto ao forno de fusão e tem como função controlar o carbono equivalente através da temperatura de liquidus. O segundo ensaio faz-se na zona de tratamento, quando o metal é vazado para a colher de tratamento, ou junto ao forno de vazamento quando este é feito em contínuo <sup>[10,16]</sup>.

Este segundo controlo é muito importante, pois permite estimar a microestrutura final da liga e também permite obter uma ideia do efeito do desvanecimento do magnésio e o efeito do inoculante ao longo do tempo. No ensaio que se efectua antes do vazamento, os cadinhos utilizados para produzir a amostra são normalmente cadinhos exclusivos da OCC GmbH, porque permitem controlar eficazmente o grau de enchimento das amostras <sup>[10,16]</sup>.

No processo em que o vazamento é efectuado na colher, pode haver a necessidade de efectuar correcções após o input de informação no segundo controlo. Isto é, após a obtenção dos resultados do segundo controlo, verifica-se a necessidade de proceder a correcções, que são efectuadas de imediato na colher. No caso do segundo

controlo ser efectuado no forno de vazamento, a correcção apenas pode ser efectuada na colher seguinte <sup>[10,16]</sup>.



**Figura 11 - Esquema do processo tratamento e vazamento do ferro fundido, efectuado pelo processo automático de vazamento contínuo, ou pelo processo manual de vazamento à colher <sup>[17]</sup>.**

### 3.4 Desenvolvimento do modelo matemático

O princípio do funcionamento do programa PhaseLab, desenvolvido pela OCC GmbH para análise térmica, tem como base um núcleo matemático desenvolvido pela própria empresa.

Este modelo baseia-se na correlação de diferentes variáveis do processo, como os pontos críticos e patamares de uma curva de análise térmica e as respectivas microestruturas nas amostras, permitindo estabelecer as relações causa/efeito com base na correlação empírica de base estatística. Para aumentar a precisão das correlações que se faz entre variáveis do processo e o efeito que produzem na qualidade da liga, para além da análise térmica e da análise microestrutural, é possível introduzir outro tipo de variáveis que influenciam a qualidade final da liga. A partir da informação recolhida identifica-se, estatística e automaticamente, com o software apropriado, a(as) variável(eis) que possui(em) melhor relação com o parâmetro particular em estudo. Como exemplo, podem referir-se o estado de inoculação, nodularidade ou resistência mecânica. O software gera várias equações e testa-as para cada ponto, para que o conjunto de todos os pontos tenha o menor desvio possível ao ponto obtido no laboratório (figura 12). A equação que apresentar menores desvios é inserida posteriormente no modelo matemático, permitindo um ajuste mais fino dos valores obtidos referentes ao processo da empresa em questão <sup>[10]</sup>.

$$\text{Mg\_Index} = 282,3 + 0,013 \times \text{TA1} - 0,39 \times \text{TA2} - 0,24 \times \text{TA3} - 0,19 \times \text{TA4}$$

$$R^2=0,90$$

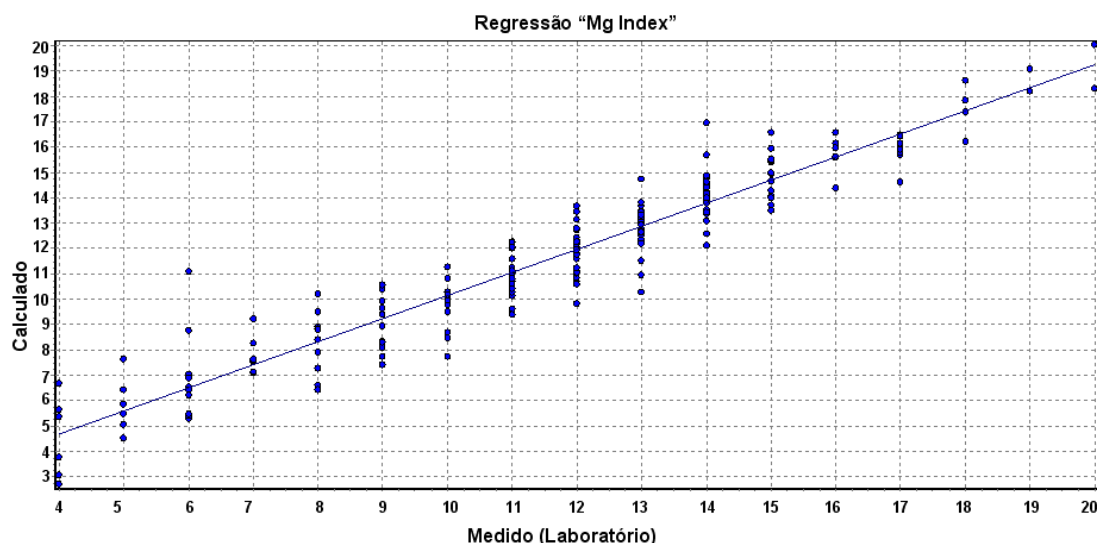


Figura 12 – Melhor correlação entre o índice de Mg obtido no laboratório e o índice de Mg calculado através da fórmula apresentada em cima <sup>[15]</sup>.

### 3.5 Pontos críticos das curvas

Através dos pontos críticos e patamares da curva de arrefecimento é possível descrever as principais transformações que ocorrem durante o arrefecimento. Como já foi referido, a curva de análise térmica transcreve o balanço térmico entre o calor libertado pela amostra e o calor absorvido pelo meio envolvente e como as reacções de precipitação são de natureza diferente, o tipo de inflexão que é originada, vai ser diferente de outra que ocorra na mesma curva de arrefecimento. Como as inflexões detectadas nas curvas se manifestam de maneira diferente, é possível associá-las a um dado fenómeno de solidificação <sup>[2]</sup>.

Para distinguir todos os fenómenos que ocorrem durante a solidificação é necessário catalogá-los de forma clara para ser fácil a interpretação dos dados <sup>[2]</sup>. O tipo de nomenclatura que foi adoptada para a realização deste trabalho é a mesma que é utilizada no software PhaseLab<sup>®</sup> e está apresentada na figura 13.

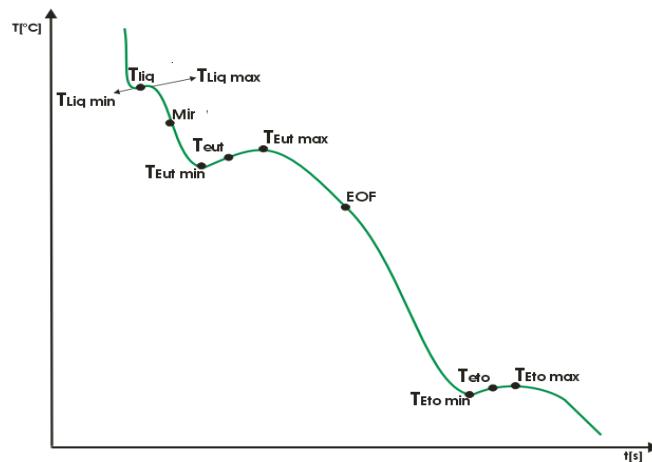


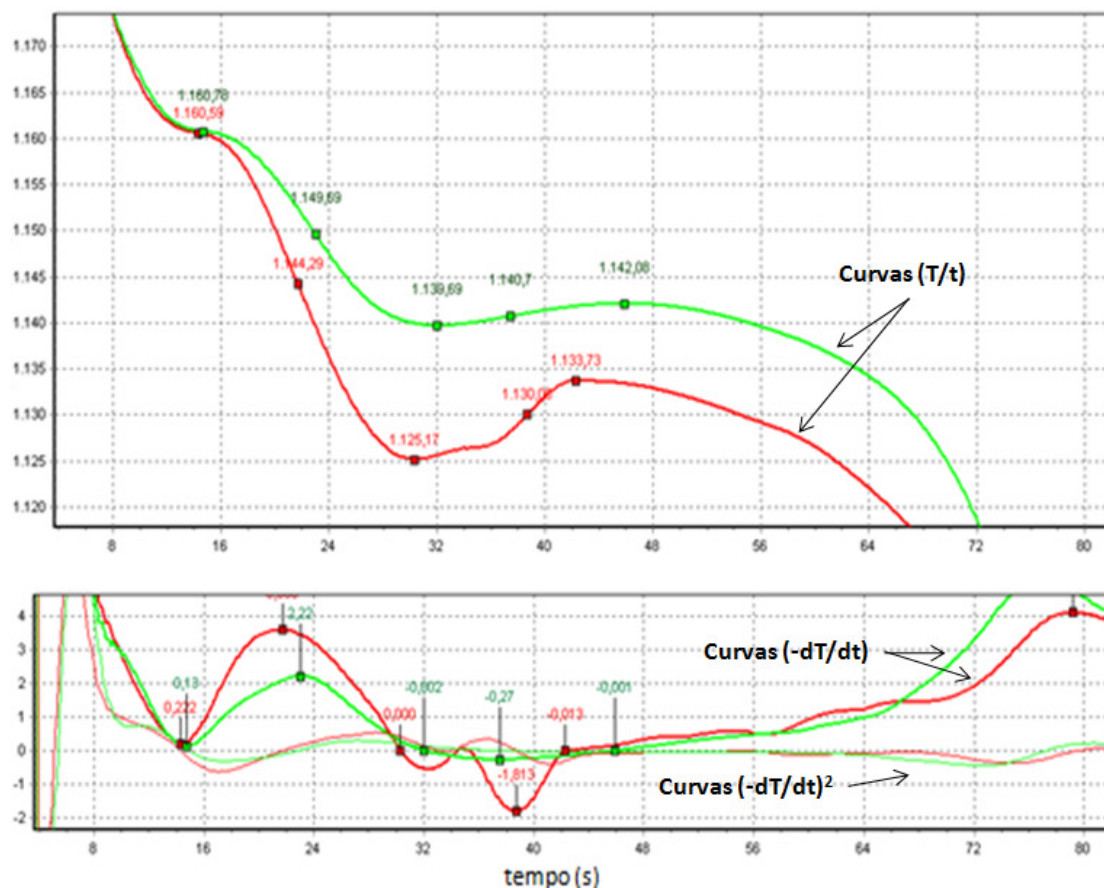
Figura 13 - Curva de análise térmica de um ferro fundido e seus principais pontos críticos <sup>[15]</sup>.

- ✓ **Temperatura de liquidus mínima (TLiq min)**, corresponde ao maior sobrearrefecimento antes da formação da primeira fase sólida;
- ✓ **Temperatura de liquidus (TLiq)**, corresponde à temperatura à qual se forma a primeira fase sólida;
- ✓ **Temperatura de liquidus máxima (TLiq max)**, corresponde à temperatura de recalescência após a formação da primeira fase sólida;
- ✓ **Velocidade de arrefecimento entre liquidus e a reacção eutética (Mir)**,
- ✓ **Temperatura eutética mínima (TEut min)**, corresponde ao maior sobrearrefecimento antes da reacção eutética;
- ✓ **Temperatura eutética (TEut)**, temperatura de transformação do líquido na célula eutética;
- ✓ **Temperatura eutética máxima (TEut max)**, temperatura de recalescência após a reacção eutética
- ✓ **Final de solidificação (EOF)**
- ✓ **Temperatura eutectoide mínima (TEto min)**, corresponde ao maior sobrearrefecimento antes da reacção eutectoide;
- ✓ **Temperatura eutectoide (Teto)**, temperatura de transformação do líquido na célula eutectoide;
- ✓ **Temperatura eutectoide máxima (TEto max)**, temperatura de recalescência após a reacção eutectoide <sup>[15]</sup>.

Por vezes, é difícil identificar os pontos críticos apresentados com o rigor exigido, apenas pela curva de solidificação. Para detectar os pontos de interesse com maior rigor, o software da OCC GmbH também utiliza a 1ª e da 2ª derivada da curva de



arrefecimento, apresentando um gráfico na parte inferior das curvas de arrefecimento, onde os valores e as curvas das primeira e segunda derivadas são apresentadas invertidas, ou seja, o inverso das primeira e segunda derivadas. Assim, é possível aumentar o rigor e a sensibilidade na detecção do início e do fim das transformações que ocorrem durante a solidificação, como se verifica na figura 14 <sup>[6]</sup>.



**Figura 14 - Representação de uma curva de solidificação ( $T/t$ ) e a respectivas derivadas de primeira ordem ( $-dT/dt$ ) e segunda ordem ( $-d^2T/dt^2$ ) <sup>[10]</sup>.**

Para além das inflexões ou pontos característicos associados a transformações metalúrgicas, existem outros pontos que aparecem descritos nas curvas de arrefecimento que não têm associado nenhuma inflexão e por isso nenhum fenómeno ou transformação. Mas mesmo assim, são pontos tomados como pontos de controlo que variam de curva para curva, o que facilita a comparação entre curvas. Por exemplo, o ponto *Eut\_End\_By\_ROC*, localiza-se numa zona da curva de arrefecimento onde não existe nenhuma inflexão, e caracterizasse por  $-dT/dt$  ser igual a 0,4. Pontos como este, permitem avaliar a evolução da taxa de arrefecimento de uma liga, podendo relacionar

este ponto com algumas das suas características microestruturais que estão presentes na liga, como a nodularidade ou a densidade de partículas <sup>[10]</sup>.

Para além dos pontos identificados na curva, existe outro tipo de informação que pode ser adquirida por correlacionar alguma da informação fornecida pela curva de solidificação, como por exemplo:

$$\begin{aligned} \text{Sobre arrefecimento } (^{\circ}\text{C}) &= T_{\text{eutética}} - T_{\text{Eut min}} \\ \text{Recalescência na transformação líquidos} &= T_{\text{Liq max}} - T_{\text{Liq min}} \\ \text{Recalescência na transformação eutética} &= T_{\text{Eut max}} - T_{\text{Eut min}} \end{aligned} \quad [15]$$

### 3.5.1 Curvas de diferentes tipos de ferro fundido

A figura 15 representa as curvas de arrefecimento típicas de três famílias de ferro fundido cinzento hipoeutético. As curvas apresentadas são muito diferentes e descrevem as diferentes etapas de solidificação dos ferros fundidos <sup>[6]</sup>.

Na realidade, a grande diferença das curvas de arrefecimento é motivada pela formação de grafite com diferentes morfologias. Como o tipo de crescimento efectua-se de maneira diferente, devido à composição química em alguns elementos que influenciam a forma da grafite como o Mg ou o S. No caso do crescimento das partículas de grafite ser diferente, a libertação de calor vai ser distinta, o que origina curvas de solidificação diferentes <sup>[6]</sup>.

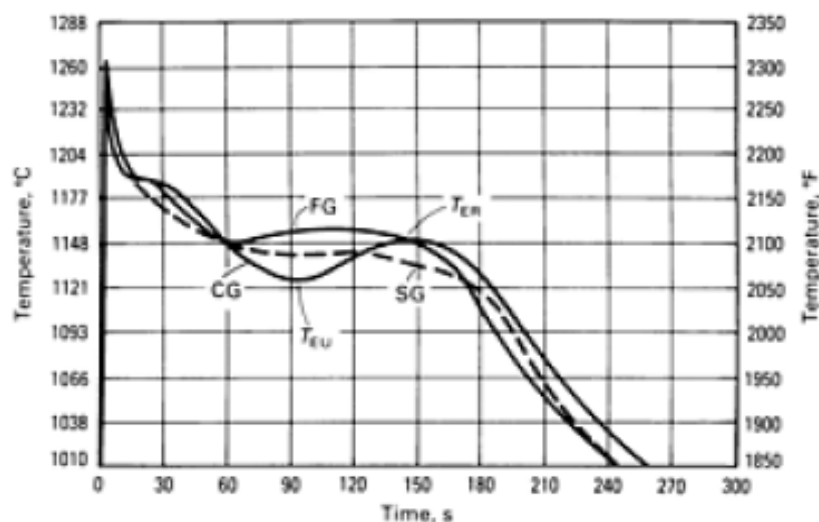


Figura 15 - Curva de solidificação dos diferentes tipos de ferro fundido hipoeutéticos <sup>[6]</sup>.

Nas curvas de solidificação representadas na figura anterior, a curva de arrefecimento do ferro compacto possui maior sobrearrefecimento, maior recalescência

bem como a temperatura eutética máxima ocorre mais tarde. O que distingue a curva de arrefecimento do ferro fundido nodular das restantes curvas, é o facto da recalescência eutética ser muito reduzida, ou seja, a diferença entre a temperatura eutética máxima e a temperatura eutética mínima é menor do que o referido intervalo para as curvas que representam o ferro fundido lamelar e o ferro compacto. O ferro lamelar apresenta uma temperatura eutética máxima mais elevada que as outras curvas, embora, tipicamente o intervalo entre a (TEut min) e a (TEut max) é menor do que no ferro compacto <sup>[6]</sup>.

Estas diferenças nos pontos críticos das curvas devem-se à ocorrência de diferentes reacções, que são motivadas pelas condições de processamento <sup>[6]</sup>.

### 3.5.2 Curva característica do ferro nodular hipoeutético

O ferro fundido nodular com uma solidificação do tipo hipoeutética apresenta uma curva de arrefecimento que se caracteriza por possuir duas inflexões (figura 16). A primeira das quais designa-se por solidificação primária, e corresponde à precipitação da austenite e é identificada pelo software como sendo a temperatura de liquidus (T liq) <sup>[18]</sup>.

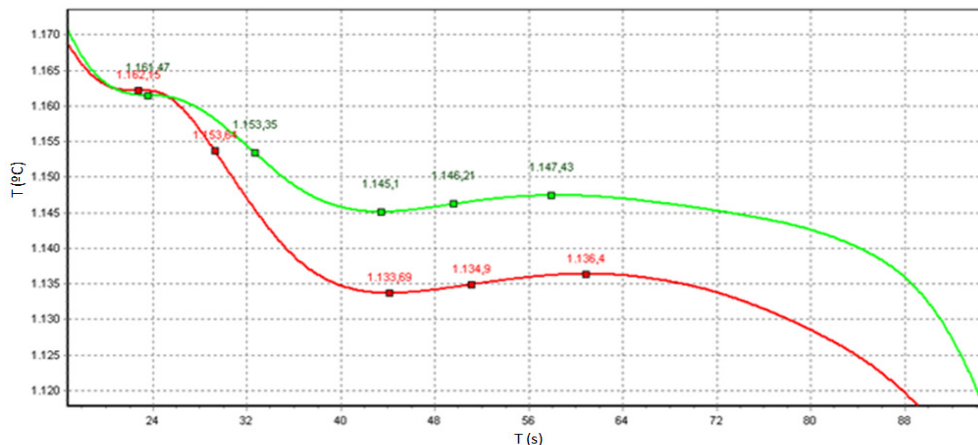


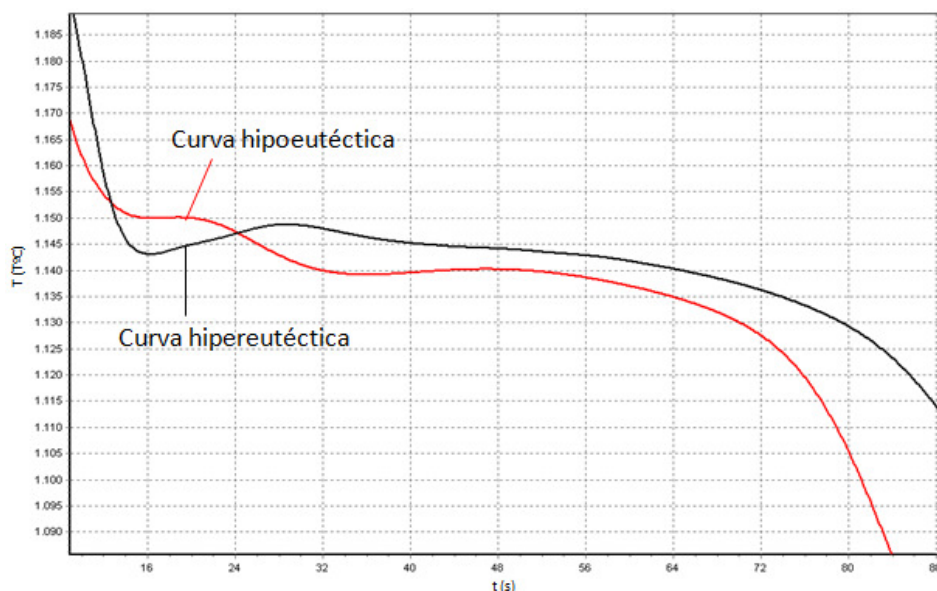
Figura 16 - Curva de solidificação típica de um ferro fundido nodular hipoeutético <sup>[15]</sup>.

A austenite possui um crescimento característico na forma dendrítica que se prolonga desde a temperatura de liquidus até à temperatura eutética mínima (TEut min). Quando é atingido este ponto, o sobreaquecimento eutético é máximo o que favorece as condições termodinâmicas necessárias para se dar o começo da nucleação da célula eutética. A transformação de estado físico que dá origem à precipitação da célula eutética é uma reacção exotérmica, que liberta calor latente de transformação. Assim, quanto maior for a fracção de célula eutética que precipita, maior é a

quantidade de calor que se forma. Isso reflecte-se na curva como um aumento da temperatura, até ao ponto máximo onde existe uma nova inflexão (TEut max). Esta inflexão é caracterizada pela diminuição gradual da precipitação de célula eutética até ao ponto em que o calor libertado pela formação de fase sólida iguala o calor extraído para o meio ambiente. A diferença entre a temperatura máxima e a temperatura mínima é designada de recalescência. A partir da temperatura máxima na reacção eutética, a amostra arrefece e passa pela temperatura de fim de solidificação (Eof), até atingir a temperatura que corresponde à transformação eutectoide, onde ocorrerá outra alteração da velocidade de arrefecimento, devido à transformação da austenite em ferrite e cementite [18].

### 3.5.3 Curva característica do ferro nodular hipereutético

Em relação à curva hipereutética dos ferros fundidos nodulares, não existe muita informação sobre a forma das curvas de arrefecimento e das transformações que nela ocorrem. Na figura 17 é feita a comparação entre uma curva com uma composição química típica do ferro nodular hipoeutética com um carbono equivalente de 4,1 (curva a vermelho) e uma curva com uma composição química típica do ferro nodular hipereutética com um carbono equivalente de 4,5 (curva a preto).



**Figura 17 – Comparação entre uma curva com solidificação hipoeutética e outra curva com solidificação hipereutética.**

Na curva hipoeutética são detectáveis duas inflexões como já foi descrito anteriormente, já na curva hipereutética é evidente apenas uma inflexão bastante acentuada. A discussão dos fenómenos de arrefecimento durante a solidificação de ferro

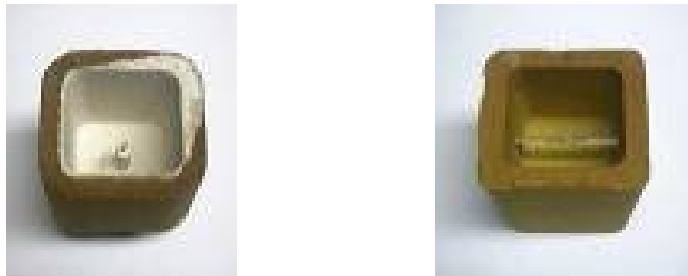
fundido nodular hipereutética é pouco concordante <sup>[19]</sup>. Como este assunto distancia-se um pouco do tema do trabalho não se irá aprofundar muito mais esta questão.

#### 3.5.4 Cartuchos (consumíveis)

As curvas de análise térmica são produzidas através do vazamento de uma pequena quantidade de metal num cartucho produzido em areia macho. Tem a particularidade de possuir um termopar no centro geométrico da cavidade do cartucho. Este termopar está ligado a um computador onde funciona o software de aquisição dos dados, que regista a temperatura da amostra ao longo do tempo.

Os cadinhos podem ser diferentes, dependendo do tipo de resultados que se pretende obter e estão representados na figura 18 <sup>[19]</sup>.

- ✓ Cadinho com adição de telúrio – que promove a solidificação metaestável, permite relacionar com elevada precisão a temperatura de austenite liquidus com o Carbono Equivalente liquidus e com os teores de C e Si do banho;
- ✓ Cadinho sem adição de telúrio – possibilita a solidificação estável do banho e permite relacionar o tipo de microestrutura com os pontos críticos da curva de análise térmica <sup>[19]</sup>.



**Figura 18 - Cadinho da esquerda com telúrio, para obter uma solidificação metaestável, cadinho da direita sem telúrio para obter solidificação estável <sup>[20]</sup>.**

Estes cadinhos, referidos anteriormente, adaptam-se bem a várias situações de trabalho, apesar de possuírem uma lacuna assinalável. A amostra de metal que está em análise está em contacto com a atmosfera, o que provoca condições de arrefecimento diferentes das que acontecem na prática. Perante este pormenor de concepção, o cadinho apresenta outro problema de reprodutibilidade, pois não há garantias que o volume de metal dentro do cartucho seja sempre o mesmo, e por isso se possa garantir que o termopar esteja no centro geométrico <sup>[15]</sup>.

Para ultrapassar estas dificuldades apresentadas pelos cadinhos tradicionais, a OCC GmbH desenvolveu um cadinho com duas cavidades independentes, isoladas do exterior, ver figura 19. Para além desta particularidade, uma das câmaras tem uma

adição controlada de inoculante, o que permite obter uma curva com uma inoculação mais forte e outra que representa o estado actual do banho <sup>[15]</sup>.



Figura 19 - Cadinho de análise térmica AccuVo<sup>®</sup>, desenvolvido pela OCC GmbH <sup>[20]</sup>

## 4 Variáveis que afectam as curvas de arrefecimento

### 4.1 Influência da inoculação nas curvas de arrefecimento

Apesar da formação dos núcleos de grafite não ser directamente observável, existem formas de identificar a sua presença, ao analisar alguns efeitos por eles produzidos, como a influência que produzem nas curvas de arrefecimento, contagem do número de células eutéticas ou nódulos de grafite <sup>[15]</sup>.

Uma nucleação mais intensa origina um sobrearrefecimento menor na reacção eutética, pelo que a temperatura de início de transformação é mais elevada, o que diminui a probabilidade de ocorrência de carbonetos. Para diminuir o sobrearrefecimento nas situações em que existe a possibilidade de formação de carbonetos, deve aumentar-se a quantidade de inoculante. Mesmo que a quantidade de inoculante seja suficiente para prevenir a sua ocorrência, quanto maior for a quantidade de inoculante, maior é a quantidade de nódulos e o sobrearrefecimento também tem tendência a diminuir <sup>[15]</sup>.

Na figura 20 são apresentadas duas curvas de análise térmica obtidas com o cadinho AccuVo<sup>®</sup> da OCC GmbH, em que uma cavidade não tem inoculante (curva a vermelho), e por isso retrata o estado do banho no momento do ensaio, a outra cavidade do cadinho possui uma quantidade conhecida dum dado inoculante que vai alterar a forma da curva, acrescentando o seu efeito <sup>[15]</sup>.

As imagens das microestruturas associadas às curvas demonstram o efeito da adição do inoculante do cadinho da OCC GmbH, através do aumento do número de nódulos de grafite, em relação à outra microestrutura <sup>[10,15,21]</sup>.

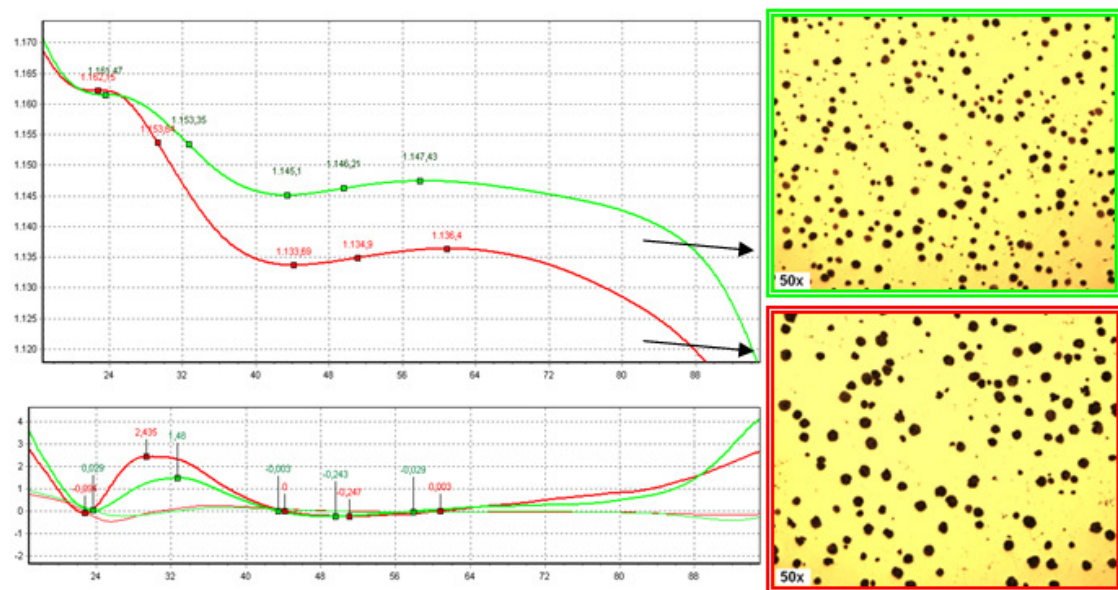


Figura 20 - Correspondência entre duas curvas solidificação do ferro nodular, obtidas pelo cadinho AccuVo®, e as respectivas microestruturas. Curva a vermelho tem uma microestrutura típica da fotografia com caixa a vermelho e o mesmo se passa na curva a verde, respectivamente <sup>[20]</sup>.

## 4.2 Efeito do magnésio nas curvas de arrefecimento

A tendência para o sobrearrefecimento é influenciada por uma série de variáveis de processamento, como a composição química ou o potencial de nucleação do metal de base, e do tratamento de nodularização, tipo e quantidade de nodularizante e o processo de nodularização, como é sugerido na figura 21. Normalmente o nodularizante utilizado na indústria é uma ferro-liga com Mg. Quanto maior for a quantidade de nodularizante (Mg, Ce, entre outros) maior é o sobrearrefecimento (temperatura eutética mínima), menor é a recalescência eutética e menos longa é a reacção eutética, o que favorece uma melhor nodularidade <sup>[22]</sup>.

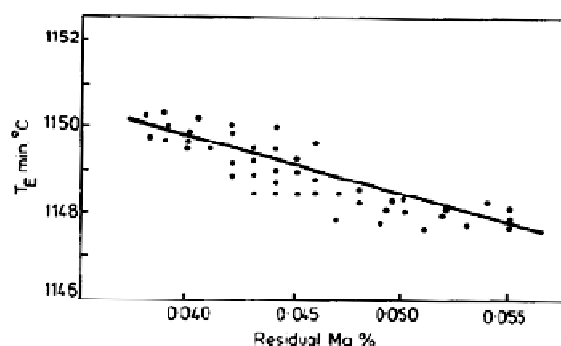
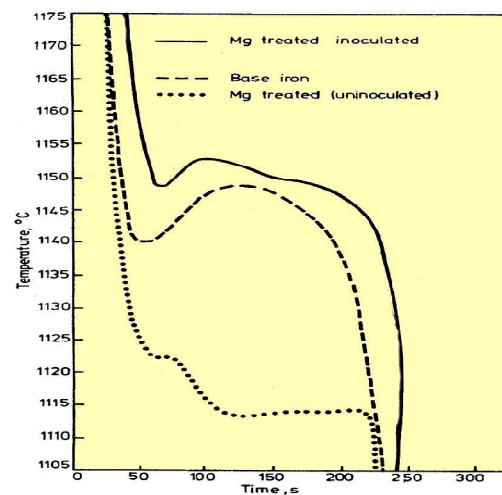


Figura 21 - Influência do Mg residual sobre a temperatura mínima da reacção eutética <sup>[22]</sup>.

Isto é verdade dentro de certos limites porque, se a quantidade de nodularizante for elevada, o sobrearrefecimento é tal que o metal pode passar duma solidificação



estável para metaestável. Tendo em conta esta análise, a adição do nodularizante deveria ser a maior possível, sem causar a formação de carbonetos. Porém, ao relacionar a inoculação com a nodularização, verifica-se que os dois tratamentos produzem efeitos contrários. Como se pode ver na figura 22 onde é possível ver o efeito do Mg para diferentes condições do metal analisado <sup>[22]</sup>.



**Figura 22 - Influência do tratamento de nodularização na curva de solidificação do ferro fundido nodular <sup>[23]</sup>.**

A curva que representa o banho tratado com inoculação e nodularização, revela um sobreaquecimento menor que as outras curvas e ainda apresenta uma recalescência menor que o metal de base. A adição de Mg, provoca a diminuição da recalescência e o prolongamento do patamar que acompanha reacção eutética. Já a curva em que se efectuou apenas o tratamento com Mg, o sobreaquecimento é enorme, o que provavelmente originará carbonetos <sup>[23,24,25]</sup>.

## 5 Trabalho experimental

### 5.1 Descrição do trabalho experimental

O trabalho prático teve como objectivo o desenvolvimento de um modelo estatístico que relacione as condições de processamento de produção de ferro nodular na empresa DuritCast, utilizando técnicas de análise térmica para antecipar a adequabilidade dos banhos e do desempenho mecânico, e deduzir através da relação de vários parâmetros do processo, quais as equações matemáticas que melhor se adequam ao processo de produção da empresa. Nomeadamente, para detectar a quantidade de



magnésio e inoculante presentes no banho, e relaciona-los com a nodularidade e a densidade de partículas que está presente na liga em estudo.

Para relacionar as características da microestrutura com os tratamentos que se aplicam ao metal de líquido, é necessário conhecer a variação que estes tratamentos produzem nas curvas.

A forma mais expedita para determinar a influência de uma dada variável do processo nas curvas de arrefecimento, é controlar todas as variáveis do processo excepto a que se quer testar, de forma a ter apenas essa variável a promover alterações nas curvas. A partir dos resultados de microestrutura, resistência mecânica e análise térmica, que correspondem à alteração da variável em estudo, é possível definir estatisticamente quais os pontos da curva que melhor se relacionam com a variável que se testou, no caso de existir uma relação entre a variável e os pontos da curva.

## **5.2 Descrição do processo de produção do ferro fundido nodular utilizado na realização presente trabalho experimental**

O processo de produção utilizado na empresa, para a produção de ferro nodular, recorre a um forno de fusão por indução, em que o tratamento e vazamento são efectuados por meio de uma colher. A produção inicia-se com o carregamento de aproximadamente 4 toneladas de matéria-prima.

Após o banho estar todo fundido, espera-se que o banho atinja uma temperatura superior a 1400°C e procede-se a uma pré-limpeza da escória. Posteriormente retira-se uma amostra de metal para analisar no espectrómetro e para um primeiro ensaio de análise térmica, que é realizado num cartuxo aberto com telúrio, que promove a solidificação metaestável e permite estimar com rigor suficiente o teor de C e Si. No caso de ser necessário efectuar alguma correcção, espera-se cerca de 5 a 10 minutos para deixar homogeneizar o banho e, depois retiram-se novas amostras para confirmar a composição química.

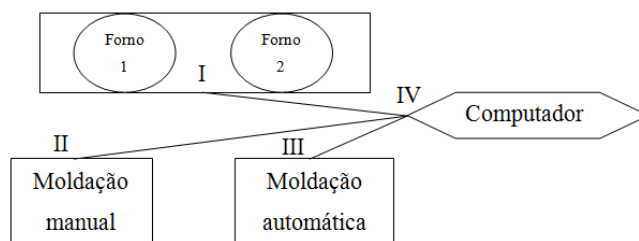
No caso da composição química ser a desejada, adiciona-se o escorificante ao banho e retira-se a escória. Após esta operação, eleva-se a temperatura do metal (normalmente para valores superiores a 1430°C) tendo em conta que, durante a transferência do metal do forno para a colher o metal líquido perde cerca de 50°C e que a temperatura do metal após os tratamentos deve ser superior à temperatura de vazamento. O tratamento de nodularização é produzido pelo método Sandwish através da adição de nodularizante, o tratamento de inoculação por sua vez corresponde à

adição de inoculante no jacto de vazamento quando se transfere o metal do forno para a colher, tendo esta capacidade para 1 tonelada de metal líquido.

Após os tratamentos, a colher é encaminhada para um posto de controlo, onde se faz a limpeza final do metal antes do vazamento, retirando alguma escória que ainda permaneça na superfície do metal. Neste momento, controla-se a temperatura antes do vazamento, retira-se uma amostra de metal líquido para fazer análise química e vaza-se metal líquido numa amostra AcuuVo, produzindo uma curva de arrefecimento. No final do vazamento de cada colher é retirada uma porção de metal líquido do gito da última peça vazada, para avaliar a microestrutura da liga nas piores condições de vazamento (temperatura e teor em Mg).

### 5.3 Descrição do sistema de análise térmica da DuritCast

O sistema de análise térmica que a empresa DuritCast utiliza no controlo do seu processo de produção é composto por 3 estações de controlo, que estão assinaladas na figura 23 com os números I, II e III. O número I corresponde à estação de controlo que se encontra junto aos fornos, sendo esta utilizada para controlar a composição química (C e Si) do metal base. Esta estação de controlo, contempla um suporte duplo para cartuchos abertos revestidos com telúrio e um pirómetro ligado a um mostrador digital, para efectuar o controlo da temperatura.



**Figura 23 – Disposição do sistema de controlo de análise térmica na empresa DuritCast.**

As outras duas estações de controlo localizam-se na zona de moldação manual e na zona de vazamento automático e correspondem ao número II e III respectivamente. Ambas as estações de análise são constituídas por um suporte para cartuchos do tipo AcuuVo e com um conjunto pirómetro e mostrador, idênticos ao que está instalado junto dos fornos. O número IV da figura, representa o computador onde está instalado o software de aquisição dos dados, PhaseLab.

## 6 Amostragem

### 6.1 Controlo de variáveis experimentais

Para garantir que todas as variáveis do processo eram controladas de forma reduzir a probabilidade de ocorrerem surpresas nos resultados finais, foi essencial efectuar alguns testes que tinham como objectivo testar a reprodutibilidade do processo.

Na empresa existia a possibilidade fazer a colheita da amostra de metal para produzir as curvas de análise térmica com uma colher metálica revestida com uma tinta refractária de óxido de ferro ou uma colher cerâmica. Partindo do pressuposto que a colher cerâmica era melhor, por possuir uma refractariedade maior que a colher metálica, era desejável quantificar a perda de calor que cada uma incutia no metal líquido. Ao mesmo tempo que se fazia a colheita da amostra media-se a temperatura com o pirómetro. Para conhecer a perda de temperatura durante o transporte tomou-se como temperatura de referência a temperatura máxima que era detectada pela análise térmica. Os resultados que se observaram estão representados na tabela 3.

**Tabela 3 – Comparação entre a perda de temperatura de uma amostra metal liquido quando vazado com uma colher cerâmica ou uma colher metálica.**

Tipo de colher	Temperatura pirómetro (T°C)	Temperatura Max análise térmica (T°C)	Diferença (T°C)	Média (T°C)
<b>Colher metálica</b>	1386	1217	169	160
	1397	1255	142	
	1397	1227	170	
	1403	1242	161	
<b>Colher cerâmica</b>	1367	1273	94	83
	1371	1288	83	
	1378	1293	85	
	1359	1291	68	

Como era de esperar, quando o metal é transportado numa colher cerâmica, da colher de vazamento para o cartucho de análise térmica, perde menos temperatura do que no caso da colher metálica. Mas porque existe uma diferença tão acentuada entre as duas colheres, descartou-se a possibilidade de utilizar a colher metálica. Na eventualidade de se utilizar a colher metálica incorria-se o risco de a temperatura máxima detectada pela análise térmica ser tão baixa que adulterasse ou camuflasse os valores correspondentes à solidificação primária que está representada da curva de arrefecimento.

Na parte do trabalho em que é necessário efectuar variações na adição de inoculante e ou nodularizante existe a necessidade de controlar o carbono equivalente no forno, de forma que as referidas variações do processo inoculante e nodularizante sejam as únicas responsáveis pelas variações na curva de arrefecimento. No caso da empresa, o controlo da composição química é feito antes do início do vazamento da primeira colher, das quatro que se retiram em cada fornada. Para poder retirar amostras em qualquer colher de uma fornada era necessário garantir que o comportamento do C e do Si, ou seja, o carbono equivalente (CE), se mantinha constante ao longo do tempo. Para averiguar o comportamento do CE retiraram-se amostras para análise térmica e análise química, antes da transferência do metal do forno para a colher de vazamento. Entre o vazamento das colheres o forno está num período de manutenção da temperatura, acima da temperatura de reversão (1420°C), no qual existe a redução do refractário e o consumo de carbono. É de salientar que durante os ensaios não foi adicionado qualquer tipo de elemento ao banho. Os resultados deste trabalho estão representados na tabela 4.

**Tabela 4 – Valores da variação do carbono equivalente no forno de fusão ao longo do tempo.**

Carga	Identificação		Análise térmica		Análise química	
	Colher N°	Hora	T liq (T°C)	CE (%)	C (%)	Si (%)
1	1	10:15	1145	4,43	3,782	1,741
	2	10:22	1121	4,64	3,787	2,023
	3	10:38	1125	4,61	3,779	2,007
	4	10:53	1118	4,67	3,726	2,016
2	1	12:14	1119	4,66	3,930	1,990
	2	12:31	1121	4,65	4,046	1,990
	3	12:48	1128	4,58	3,920	2,064
	4	13:05	1130	4,57	3,952	2,062

Ao analisar os resultados da tabela anterior, é possível verificar que não existe uma regra para a variação do carbono equivalente (CE). O CE varia por influência da variação simultânea do carbono e do silício, que variam de forma independente. Por esta razão, sempre que for necessário produzir um ensaio de análise térmica em que seja necessário garantir que a composição química nomeadamente em C e Si seja constante em cada colher, é necessário retirar uma amostra no forno para controlo.

A necessidade de retirar amostras para análise térmica e análise metalográfica antes do tratamento de inoculação e nodularização implicava que se utilize uma colher de grafite para a retirada da amostra do metal, quando o nível do forno estivesse muito

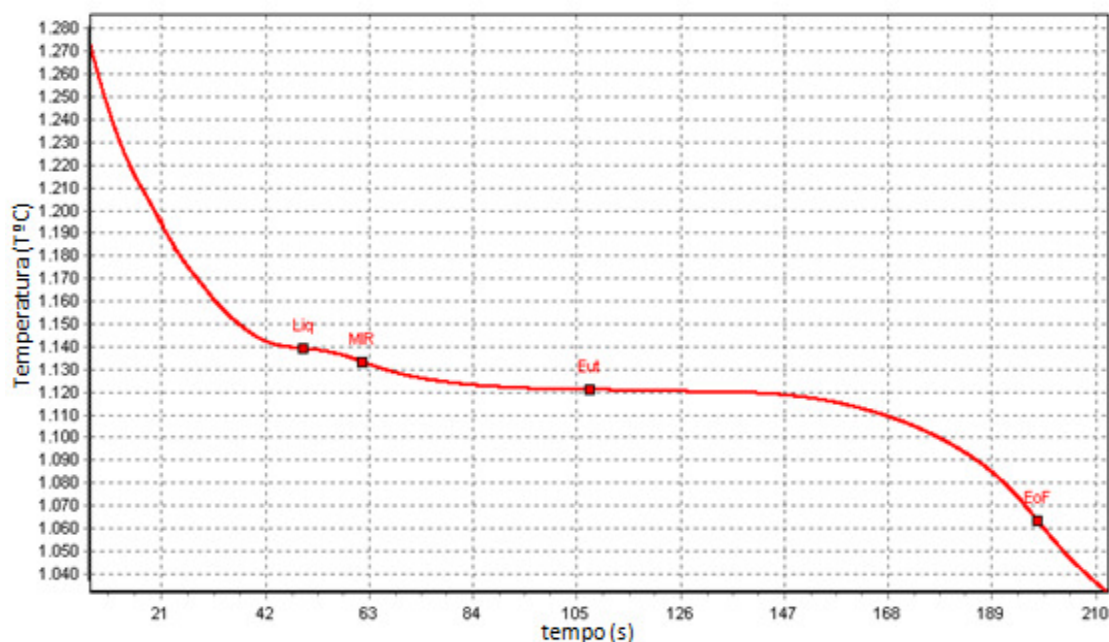
baixo, visto que o cabo da colher cerâmica não era suficientemente comprido. Como a colher de grafite era utilizada na recolha de uma amostra de metal onde se pretendia controlar o teor de carbono, foi indispensável averiguar se o facto da colher de amostragem ser de grafite teria alguma influência no teor de C que seria detectado na amostra. A comparação entre os resultados da colher cerâmica e da colher de grafite estão patentes na tabela seguinte.

**Tabela 5 – Comparação entre os dados obtidos através da colher de grafite e da colher cerâmica.**

<b>Material colher</b>	<b>CE (%)</b>	<b>C (%)</b>	<b>Si (%)</b>	<b>T liq (T°C)</b>	<b>T eut (T°C)</b>
Grafite	4,58	3,93	1,66	1129	1125
Cerâmica	4,61	3,93	1,73	1125	1124
Grafite	4,59	3,95	1,66	1127	1126
Cerâmica	4,61	3,95	1,69	1125	1125
Grafite	4,54	3,90	1,67	1133	1125
Cerâmica	4,57	3,92	1,68	1130	1125
Grafite	4,49	3,83	1,83	1137	1122
Cerâmica	4,51	3,85	1,81	1135	1122

Após a análise dos resultados é possível concluir que a utilização da colher de grafite na vez da colher cerâmica, não introduz qualquer alteração significativa nos resultados obtidos.

Para realizar os ensaios com um procedimento sistematizado faltava definir o carbono equivalente detectado no forno, para que existisse uma reprodutibilidade do processo. Ao analisar várias curvas de análise térmica produzidas num cartucho revestido com telúrio (solidificação metaestável), verifica-se que cada tipo de carbono equivalente tem como esperada uma temperatura de liquidus. Então, a forma mais simples e expedita para controlar o carbono equivalente é utilizar a análise térmica. A temperatura de liquidus média que se obteve por análise das curvas da liga GJS 400-15 que foram realizadas na estação de controlo do forno foi 1138 °C. Como é difícil controlar o carbono equivalente de forma a obter uma única temperatura de liquidus, estabeleceu-se que no intervalo de trabalho deverá estar entre 1135 a 1140 °C onde o carbono equivalente era praticamente igual, o que não alterava a forma de solidificação da curva de arrefecimento (figura 24).



**Figura 24 – Aspecto da curva de arrefecimento do metal base, após o controlo da temperatura liquidus entre 1135 e 1140 °C.**

Depois de definir o intervalo alvo, era conveniente saber como se poderia manipular a temperatura de liquidus de forma a garantir que esta se encontrasse no intervalo desejado. Através da adição de carbono verificou-se que a temperatura de liquidus baixava. Isto é, se aumentar o carbono equivalente a temperatura de liquidus diminui, o que implica que a curva de arrefecimento é típica de um arrefecimento hipoeutético. No caso da temperatura de liquidus ser superior ao intervalo definido anteriormente adicionava-se carbono segundo a regra seguinte. Adiciona-se 100 gramas de carbono para variar temperatura de liquidus 1°C, por tonelada de metal. No caso da temperatura de liquidus estar abaixo do intervalo, a correcção que se poderia fazer era adicionar aço, mas como os ensaios decorriam durante a produção normal da empresa, simplesmente não se produziam ensaios nestas condições.

## **6.2 Descrição do método para a recolha e tratamento das amostras**

### **6.2.1 Elaboração dos ensaios na empresa**

Os ensaios tinham como propósito avaliar através das curvas de análise térmica, a influência da variação do teor de Mg e do inoculante, na microestrutura e nas propriedades mecânicas. Para tal, produziram-se 10 ensaios na gama de trabalho da empresa, de forma a avaliar a variação do processo. Numa segunda parte do trabalho

produziram-se ensaios em que se fez variar o nodularizante e o inoculante dentro das gamas possíveis, mantendo o carbono equivalente controlado, através da temperatura de liquidus. Parte dos dados referentes à variação do nodularizante foram realizados durante o processo de laboração normal da empresa, pois o teor de Mg que se previa não ultrapassava os limites estipulados pela empresa. Os ensaios que foram realizados fora da gama de trabalho da empresa foram aplicados na produção de peças para consumo interno, onde a qualidade da liga era pouco relevante. As variações de inoculante e nodularizante realizadas, estão representadas na tabela 6.

**Tabela 6 – Descrição da variação do nodularizante e do inoculante para cada ensaio, onde Rsc N° é o número associado a cada ensaio, Nod (%) é a quantidade de nodularizante em percentagem, Inoc (%) corresponde à quantidade de inoculante utilizado em cada ensaio em percentagem.**

	Ensaio											
Rec N°	1118	1133	1146	1148	1187	1190	1193	1195	1210	1250	1251	1265
Nod (%)	1,45	1,3	1,25	1,35	1,4	1,3	1,3	1,2	0,8	1,3	1,3	1,3
Inoc (%)	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,2	0,6	0,6

Em todos estes ensaios eram produzidas curvas de análise térmica (figura 25), amostras para proceder à análise metalográfica, provetes para ensaios de resistência mecânica e amostras para análise química antes de vaziar o metal. Desta forma é possível correlacionar a influência das variáveis do processo na microestrutura da liga e o desempenho que lhe está associado.



**Figura 25 – Cartucho AcuuVo e respectivo suporte, durante a solidificação da liga EN GJS 400-15.**

Na parte do trabalho em que se produziram ensaios para estimar a variação do processo, apenas se recolheram amostras antes do vazamento da colher. O controlo do processo nesta fase era assegurado pelo procedimento normal da empresa. Este tipo de recolha de dados deu conta da variação do processo em termos de curva de análise térmica, propriedades mecânicas e características microestruturais.

Na segunda parte do trabalho, para garantir que as variações nas curvas de análise térmica, foram provocadas apenas pela variação do inoculante, ou nodularizante, existiu a necessidade de controlar outros parâmetros do processo. Os parâmetros que foram controlados com mais afinco para a elaboração dos ensaios foram: temperatura de líquidus, temperatura de tratamento ou temperatura de transferência do metal para a colher e o teor de enxofre. É importante controlar a temperatura de tratamento, pois esta tem influência no desvanecimento do Mg, a quantidade de enxofre é muito importante, pois para teores superiores a 0,02% afecta intensamente a nodularidade <sup>[2]</sup>.

A recolha das amostras e a elaboração das curvas de análise térmica ocorreram imediatamente antes do vazamento. O ensaio de análise térmica pode ser executado na estação de controlo adjacente à moldação manual ou na estação perto da moldação automática, dependendo se o vazamento ocorre na linha de moldação manual ou automática, num cartucho do tipo AcuuVo. Simultaneamente vazava-se um provete tipo Y e uma amostra para análise química.

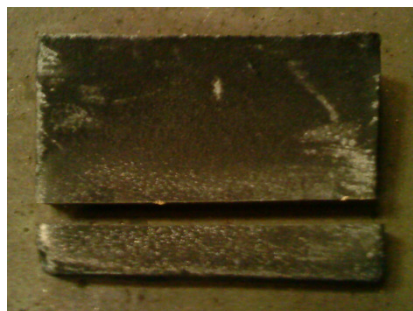
A forma mais adequada para catalogar todas as amostras de forma simples e sem ambiguidades é atribuir a cada conjunto de amostras, análise química, curva de arrefecimento, provete de tracção e análise microestrutural a mesma referência. Como o software PhaseLab atribui um número a cada curva de arrefecimento (REC), cada conjunto de amostras que era produzida era identificada com o número da curva a que correspondia.

### 6.2.2 Preparação das amostras

As amostras que estão destinadas à elaboração dos ensaios mecânicos eram cortadas do provete Y como demonstra a figura 26. Após o corte figura 27, os provetes eram torneados com uma geometria e dimensão definidas na norma NF A32-201.



**Figura 26 – Formato do provete Y utilizado na produção do provete de tracção.**



**Figura 27- Corte de uma amostra, para produzir o provete de tracção, para posteriormente maquinar.**



Os ensaios mecânicos foram realizados no CINFU, utilizando uma máquina Shimadzu UH 1000KN. Após a elaboração do ensaio mecânico foi cortada uma secção da cabeça de amarração do provete rebentado, para se analisar a microestrutura como indica a figura 28.



**Figura 28 – Exemplo demonstrativo do corte da amostra para elaborar a análise metalográfica.**

As amostras que são resultantes do vazamento dos cartuchos AcuuVo, após o desmolde são seccionadas, como está representado esquematicamente na figura 29. Para a análise microestrutural, apenas interessa a amostra sem adição de inoculante. A outra amostra do cacho não interessa para este trabalho, pois não se está a estudar o efeito da adição tardia inoculante.



**Figura 29 – Sequência dos cortes efectuados à amostra AcuuVo, utilizada na análise microestrutural, da liga GJS 400-15.**

### **6.2.3 Desbaste e polimento**

Para a análise microestrutural de um material metálico, neste caso ferro fundido nodular, é necessário aplicar uma metodologia para revelar os constituintes microestruturais. Esta metodologia consiste na abrasão da superfície que se pretende analisar, com lixas de granulometria sucessivamente mais pequena. A metodologia que normalmente se aplica, pode-se dividir em duas partes diferentes, o desbaste e o polimento. Estas duas etapas da metodologia foram realizadas de forma manual e a metodologia, na sua globalidade está retratada na tabela 7.

**Tabela 7 – Etapas do processo utilizado para revelar a microestrutura da liga.**

	<b>Etapas de preparação</b>	<b>Descrição da etapa</b>
<b>1</b>	<b>Desbaste</b>	Lixa abrasiva com granulometria de 180 mesh da Struers.
		Lixa abrasiva com granulometria de 320 mesh da Struers.
		Lixa abrasiva com granulometria de 400 mesh da Struers.
		Lixa abrasiva com granulometria de 600 mesh da Struers.
<b>2</b>	<b>Lavagem das amostras</b>	Lavagem das amostras com em água corrente. Secagem com ar comprimido.
<b>3</b>	<b>Polimento</b>	Solução aquosa de uma suspensão de partículas de diamante com 6 $\mu\text{m}$ .
<b>4</b>	<b>Lavagem das amostras</b>	Lavagem das amostras com em água corrente. Secagem com ar comprimido.
<b>5</b>	<b>Ataque químico</b>	Solução de Nital 4% durante 5 segundos.
<b>6</b>	<b>Polimento</b>	Solução aquosa de uma suspensão de partículas de diamante com 1 $\mu\text{m}$ .
<b>7</b>	<b>Ataque químico</b>	Solução de Nital 4% durante 3 segundos.

#### 6.2.4 Análise microestrutural

A análise microestrutural das amostras foi efectuada em dois momentos diferentes: sem ataque químico e com ataque químico. A análise microestrutural que é feita sem ataque químico é utilizada para quantificar e classificar os nódulos de grafite. Para revelar a grafite não é necessário ataque químico mas sim, elaborar o procedimento de polimento até ao ponto 6. A análise e quantificação dos outros constituintes presentes na microestrutura necessitam de ataque químico.

A aquisição das imagens foi realizada através de um microscópio óptico que tem associada uma câmara fotográfica para aquisição de imagens e acoplado, tem um software de análise de imagem PAQI. A aquisição das imagens é feita de forma semi-automática (utilizando uma macro). A aquisição dos 25 campos é feita aleatoriamente pela superfície de cada amostra.

A utilização da macro no software PAQI limita a aquisição das imagens a um número máximo de 49 campos por amostra. Por uma questão de rigor seria espectável que se utilizasse o número máximo permitido pelo software nestas condições. Mas, a ideia era definir e utilizar um número de campos mais reduzido (25 campos), mas sem influenciar significativamente os resultados.

Para confirmar se era possível diminuir o número de campos sem alterar os resultados da microestrutura, fizeram-se 49 campos e 25 campos em 4 amostras da mesma liga em estudo e comparou-se a densidade de partículas e da nodularidade através da análise de variância, anova ou factor único. Os resultados da análise de variância produzida pelo software Excel, estão perceptíveis na figura 30, onde contagem se refere ao número de campos, soma é o número das partículas, média é a média do número partículas. Na parte inferior são apresentadas variáveis estatísticas adimensionais. Ao comparar os resultados da análise de variância conclui-se que, em termos de média e de variância, para um índice de significância de 5% o resultado é igual quando se comparam os resultados obtidos com a elaboração de 49 campos ou 25 campos.

<b>Densidade de partículas</b>					
<i>Grupos</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>	
49 Campos	49	6790	138,5714	110,4167	
25 Campos	25	3469	138,76	81,44	

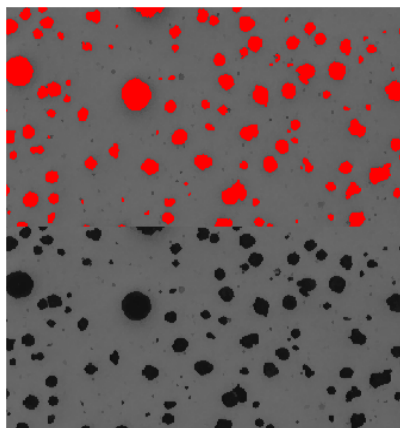
  

<b>ANOVA</b>						
<i>Fonte de variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,588649	1	0,588649	0,005842	0,939286	3,973897
Dentro de grupos	7254,56	72	100,7578			
Total	7255,149	73				

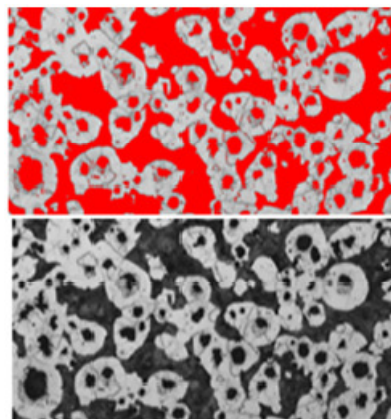
**Figura 30 – Resultados da análise de variância, produzida no Excel.**

É fácil comprovar se o resultado dos dois grupos de análise é igual, comparando o  $F$  com o  $F_{crítico}$  ou o  $valor P$  com o índice de significância de 5%. Para as amostras serem estatisticamente iguais em termos de média e de variância, o valor de  $F$  (0,005842) tem que ser menor que o valor de  $F_{crítico}$  (3,973897) ou o  $valor P$  (0,939286) tem que ser inferior ao índice de significância 5%<sup>[26]</sup>. De facto as 4 amostras ensaiadas cumpriram os requisitos, embora as comparações que foram feitas em relação à nodularidade, a diferença entre os valores de  $F$  (1,619831) e o valor de  $F_{crítico}$  (3,973897) ou o  $valor de P$  (0,20721) e o índice de significância 5, apresentou-se mais reduzida.

Uma das macros utilizadas no PAQI tinham como função a análise das partículas de grafite, enquanto a outra estava vocacionada para a quantificação das diversas fases que constituíam a microestrutura. Em ambos os casos (com ataque e sem ataque) as imagens capturadas em tons de cinzento são convertidas em imagens binárias, como demonstram as figuras 31 e 32.



**Figura 31** – Comparação entre a microestrutura de uma amostra sem ataque, em formato binário (cima) e em tons de cinzento (baixo).

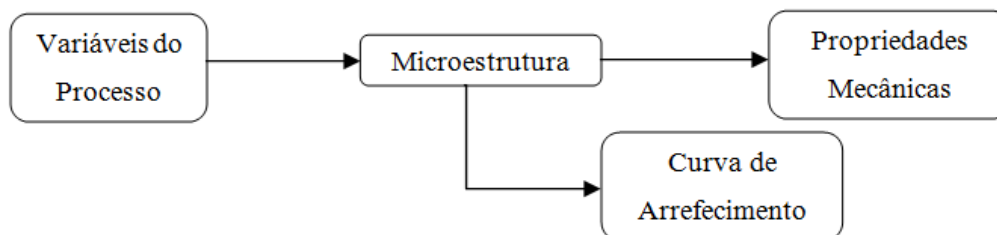


**Figura 32** - Comparação entre o aspecto da microestrutura de uma amostra com ataque, em binário (cima) e em tons de cinzento (baixo).

## 7 Análise e discussão dos resultados

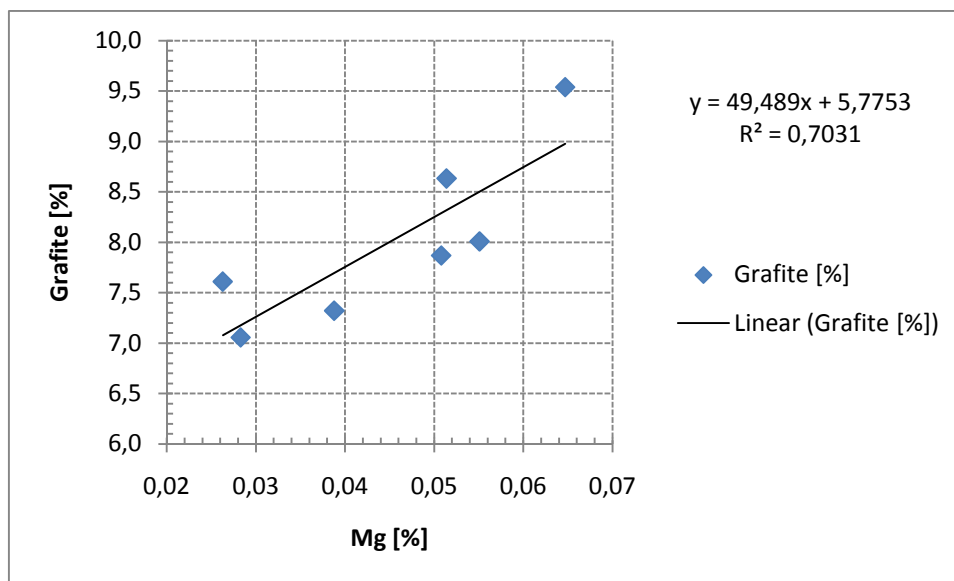
Os dados recolhidos durante a elaboração do trabalho prático foram utilizados para estabelecer correlações causa-efeito entre as variáveis do processo, a microestrutura da liga e o desempenho, nomeadamente a resistência mecânica. As correlações causa-efeito têm como principal objectivo a previsão do tipo de microestrutura da liga e a resistência mecânica associada, quando as variáveis do processo são modificadas.

A ordem natural para efectuar as correlações deveria ser a que está descrita na figura 33. Isto é, as variáveis do processo influenciam a microestrutura e esta por sua vez origina uma curva de arrefecimento característica e desenvolve uma resistência mecânica também característica, associada à microestrutura em causa.



**Figura 33** – Ordem natural de dependências entre o processo e desempenho, passando pela microestrutura.

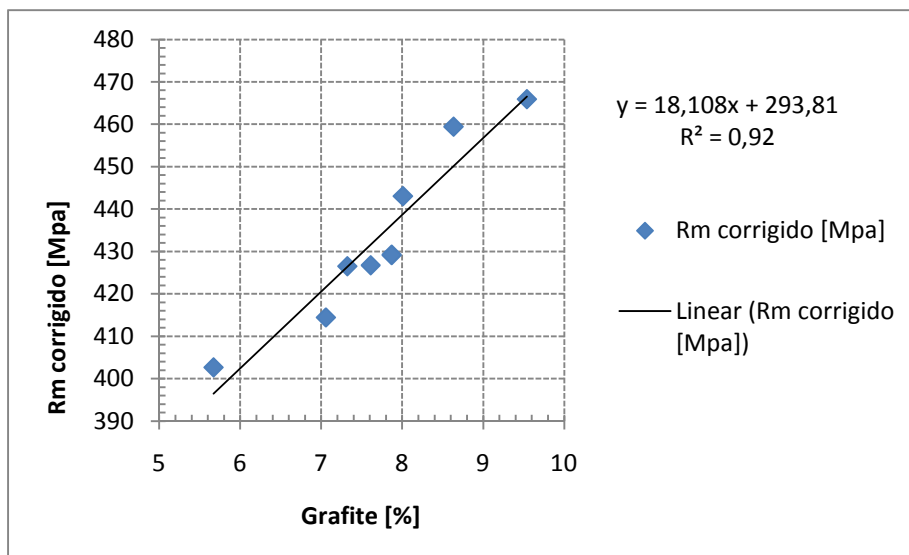
Seguindo ainda o raciocínio anterior, no caso deste trabalho a alteração do processo, origina uma determinada microestrutura, que por sua vez causa um determinado desempenho da liga. Em princípio, como as propriedades são directamente dependentes umas das outras, não é descabido fazer comparações entre o processo e o desempenho, saltando a correlação que deveria existir entre o processo e a microestrutura e esta e o desempenho. Utilizando dos dados da variação do inoculante, foi possível construir a correlação que se apresenta na figura 34 onde está representada a variação do teor de grafite (microestrutura) em função do teor de Mg (variação do processo).



**Figura 34 – Correlação entre o teor de Mg e o teor de grafite, em percentagem.**

Através da sua análise é evidente que a adição de maior quantidade de Mg faz aumentar a percentagem de grafite na liga.

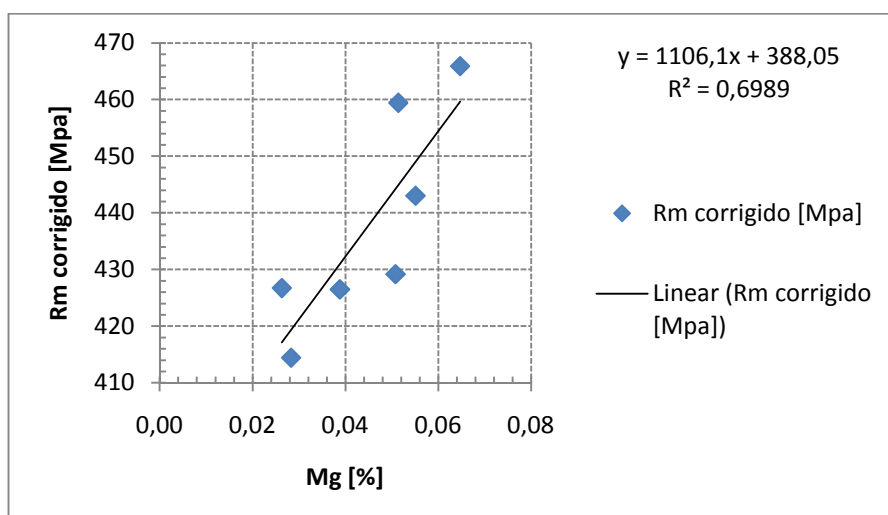
Na figura 35 está representada a correlação entre o teor de grafite (microestrutura) e a resistência à tracção corrigida (desempenho). O conceito de Rm corrigido é explicado no ponto seguinte, embora possa ficar já a ideia que a grande diferença entre o Rm, se prende como facto de no Rm corrigido se retirar o efeito de variáveis que não estão a ser consideradas na correlação.



**Figura 35 – Correlação entre o teor de grafite e o Rm corrigido.**

Pela análise da figura anterior, é evidente que o aumento do teor em grafite, corresponde a um aumento do Rm corrigido. Mas nada se sabe de que forma o teor de grafite aumenta, devido ao aumento do número de nódulos, ou por exemplo ao aumento do tamanho dos nódulos. Nesta comparação entre a variável do processo, a microestrutura e o desempenho, apenas se sabe que o responsável por estas alterações é o teor de Mg.

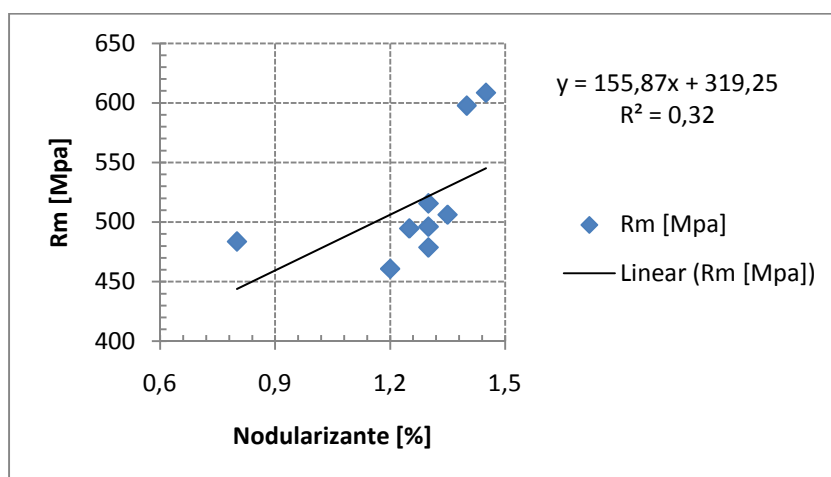
Através da comparação dos dois gráficos anteriores, verifica-se que o aumento do teor em Mg residual, aumenta o Rm corrigido. O que é confirmado pela correlação entre o Mg e o Rm corrigido, que se apresenta na figura 36.



**Figura 36 – Correlação entre o teor em Mg recuperado e o Rm corrigido.**

## 7.1 Correção do Rm

Uma forma de validar se a liga tem a qualidade que é descrita na norma é através da sua resistência mecânica. Para poder controlar o desempenho, é necessário conhecer a influência dos parâmetros do processo nomeadamente na resistência mecânica. A figura 37 representa a variação da resistência à tracção em função da quantidade de nodularizante adicionado ao tratamento de nodularização. Os pontos a azul correspondem à resistência à tracção, mas com um coeficiente de correlação muitíssimo pouco significativo. Como a correlação entre o nodularizante e o Rm não é muito significativa, para além desta, deve existir outras variáveis que afectam a correlação e que não estão a ser tomadas em linha de conta.

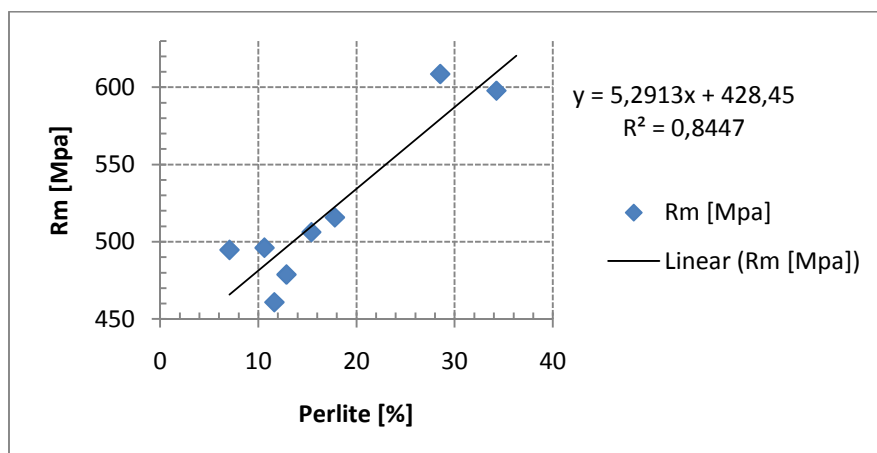


**Figura 37 – Correlação entre o nodularizante e o Rm, utilizando os dados da variação do nodularizante.**

De facto, uma variável que poderá afectar a resistência mecânica é a quantidade de perlite presente na microestrutura que é causada pela presença de um perlitzante, normalmente cobre. A quantidade de cobre presente ascende em alguns casos a 0,1 %, o que é suficiente para obter cerca de 34% de perlite (quantificada através da análise de imagem no software PAQI), como é visível através da análise dos pontos da figura 38. O teor de 34% de perlite é um valor elevado pois a liga GJS 400-15 é totalmente ferrítica.

Ao analisar esta figura é fácil concluir que o teor de perlite tem um efeito muito bem definido na resistência mecânica da liga, pois o  $R^2$  é elevado, cerca de 0,84. Através da equação da recta pode-se constatar que o aumento de 1% de perlite aumenta a resistência mecânica 5,3 Mpa. Mas, a liga de ferro fundido nodular EN GJS 400-15

não deveria apresentar uma percentagem de perlite tão elevada, na verdade deveria ter uma estrutura quase totalmente ferrítica.



**Figura 38 – Correlação entre o teor de perlite e o Rm, utilizando os dados da variação do nodularizante.**

Tendo em consideração que a liga deveria ser ferrítica, a perlite desenvolvida às custas do cobre que foi introduzido no banho, possivelmente por adição de retornos com uma composição química diferente da liga EN GJS 400-15, nomeadamente em perlizantes. Para retirar o efeito que a perlite provoca no aumento da resistência mecânica da liga era necessário calcular qual era a influência da perlite no Rm de cada ponto, e subtrai-la ao Rm normal, produzindo um valor de Rm corrigido que corresponde a uma liga sem a presença da perlite. A figura 39 representa a influência do nodularizante na resistência mecânica para a liga com teores de perlite e para a liga sem perlite. Um dos factos que se pode retirar da figura é que o Rm corrigido apenas num valor passou o limite dos 400 Mpa para baixo, e ao comparar cada serie de pontos é perceptível que o  $R^2$  do Rm corrigido (0,67) é o dobro do Rm normal (0,32). Utilizando este artifício é possível que, se aumente o  $R^2$  da correlação resistência à tracção em função do teor de nodularizante, embora o  $R^2$  obtido não seja muito elevado.

No caso, desta liga EN GJS 400-15, que possui um alongamento mínimo de 15%, era pertinente utilizar o  $R_{p0,2}$ , mas como os resultados apresentavam um  $R^2$  muito baixo, mesmo corrigindo o efeito da perlite, não se tomou em consideração. Possivelmente existem outras varáveis que não foram identificadas que influenciam bastante o  $R_{p0,2}$ .



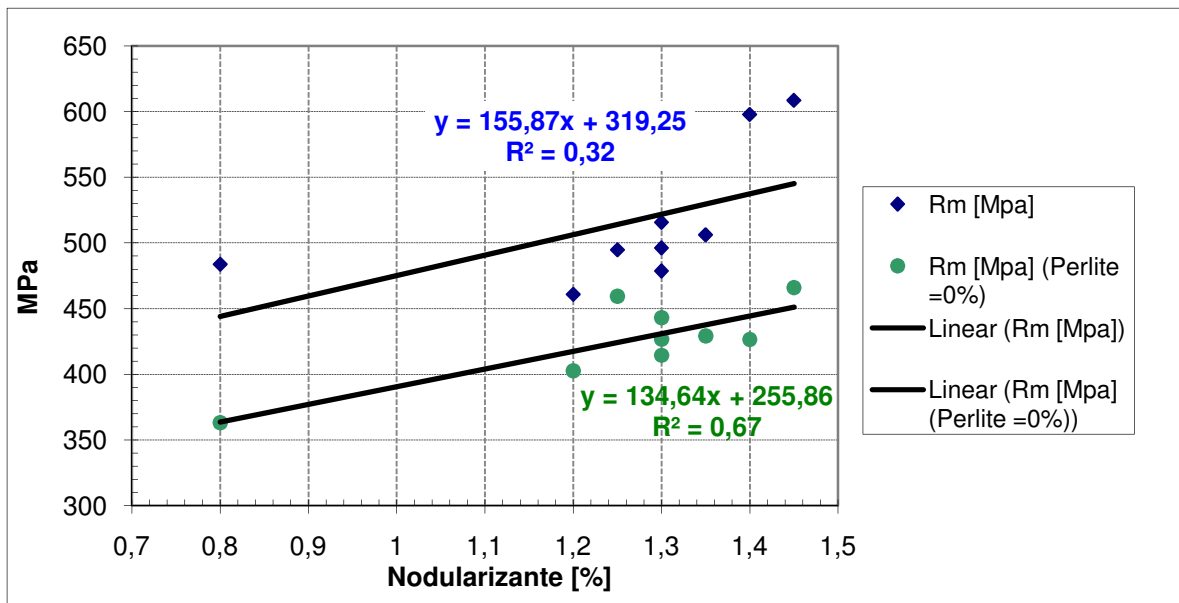


Figura 39 – Comparação entre correlação do nodularizante com o Rm e do nodularizante com o Rm corrigido.

## 7.2 Análise dos dados referentes à variação do nodularizante

A melhor correlação que se pode encontrar para correlacionar a quantidade de nodularizante (Mg) com a resistência mecânica está apresentada nas figuras seguintes (40, 41 e 42) pela ordem de influência que umas exercem nas outras.

A figura 40, apresenta a correlação do teor de Mg com o ponto crítico da curva de arrefecimento que melhor se correlaciona com o teor em Mg que é a T eut low g. Da mesma forma que o Mg aumenta, a temperatura que corresponde ao referido ponto também aumenta. A variação do Mg em 0,01% aumenta a T eut liq g em 1,7 °C, segundo a equação que possui um R² de 0,88.

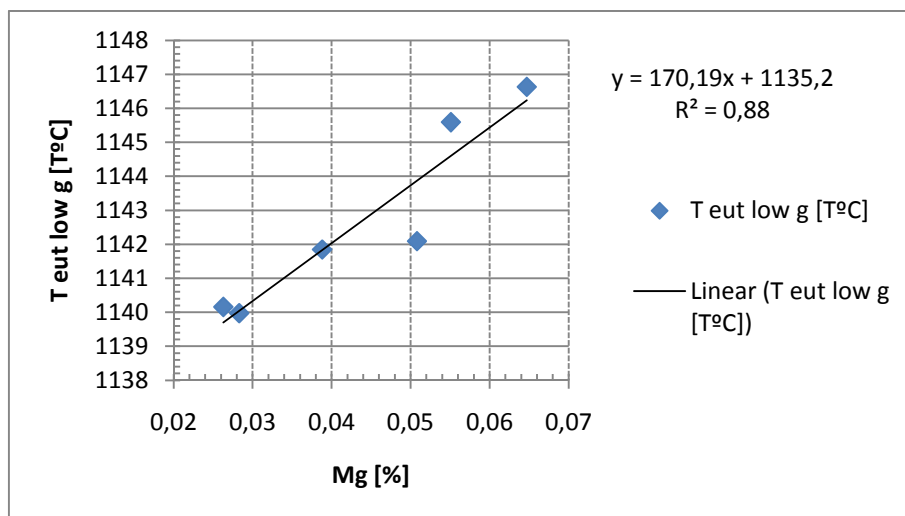
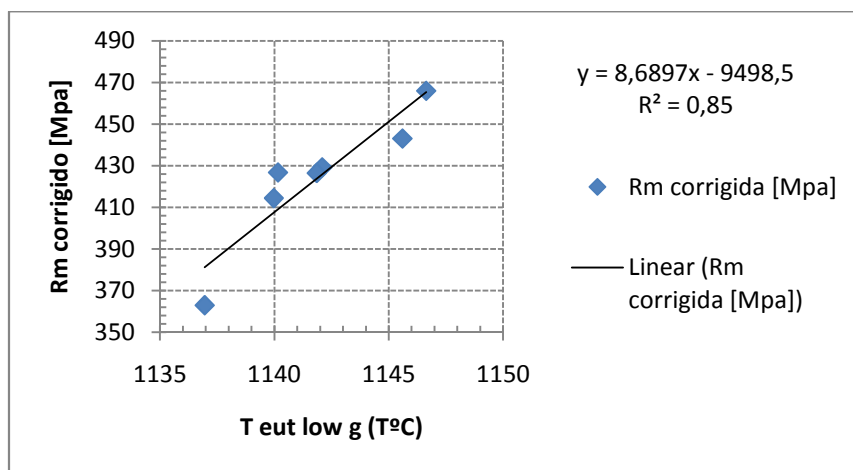


Figura 40 – Melhor correlação entre o teor de Mg e a análise térmica, utilizando os dados da variação do nodularizante.

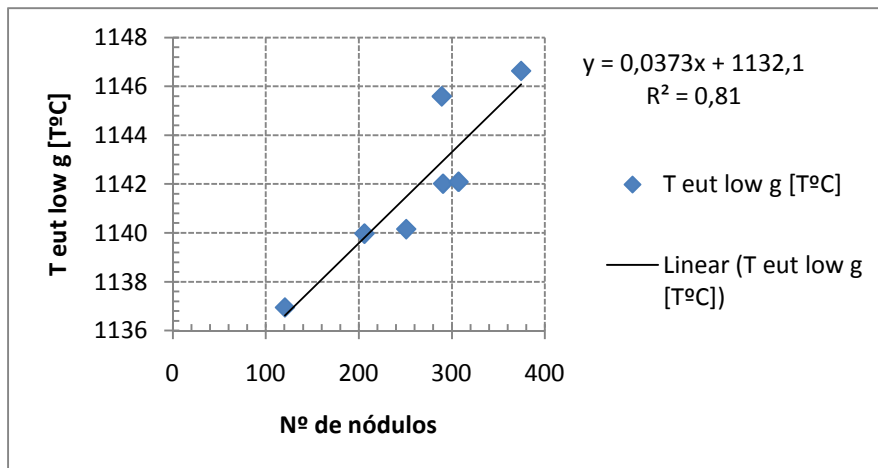
Perante a influência do Mg no ponto que corresponde à T eut low g, é determinante saber se a variação do Mg ou da T eut low g se manifestava no desempenho da liga. De facto, existe uma correspondência directa entre ponto da curva de análise térmica e a resistência à tracção, possuindo esta correlação um  $R^2$  de 0,85 (figura 41). Mas, mais pertinente do que saber como varia o Rm, é saber qual a alteração na microestrutura que promove este aumento da resistência.



**Figura 41 – Correlação entre a curva de arrefecimento e a resistência mecânica.**

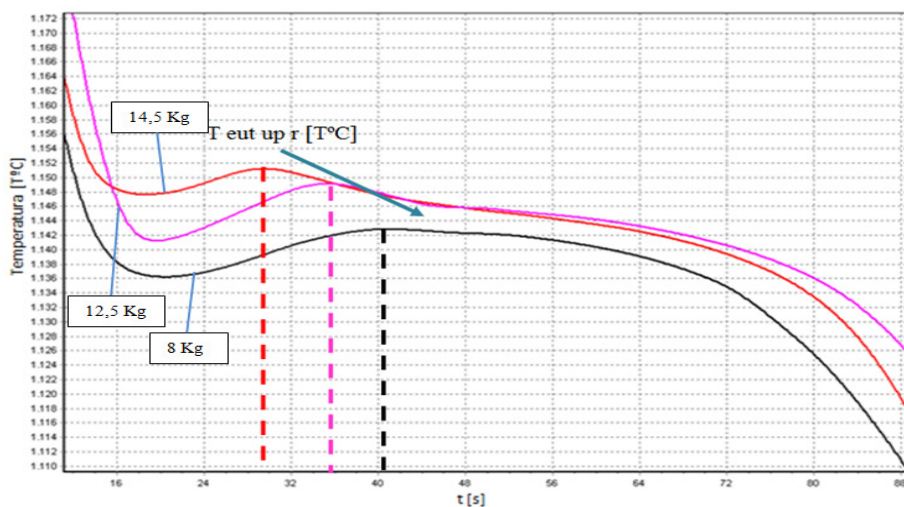
A partir da análise da figura 42, percebe-se que o aumento da T eut low g está relacionado com o acréscimo do número de nódulos. A formação destes nódulos é provocada pela reacção eutética e o seu aumento deve-se ao aumento do teor de Mg. Esta correlação entre o Mg e o número de nódulos não é descabida, porque existem muitos autores que defendem que a adição do nodularizante ao banho, para além de aumentar a nodularidade das partículas de grafite, também tem uma acção importante na nucleação dos nódulos de grafite. Para além disso, é sabido que o nodularizante tem 1,24% de Ca, que é um elemento que potencia a formação de maior quantidade de nódulos. Assim, parte da inoculação é desempenhada pelo nodularizante.

O aumento do teor de grafite provoca um aumento do Rm corrigido, devido ao aumento do número de nódulos, visto que o nodularizante para além do Mg também tem cálcio, um elemento que favorece a inoculação. Quanto maior for o teor de Mg maior é o teor de cálcio maior é o número de nódulos.



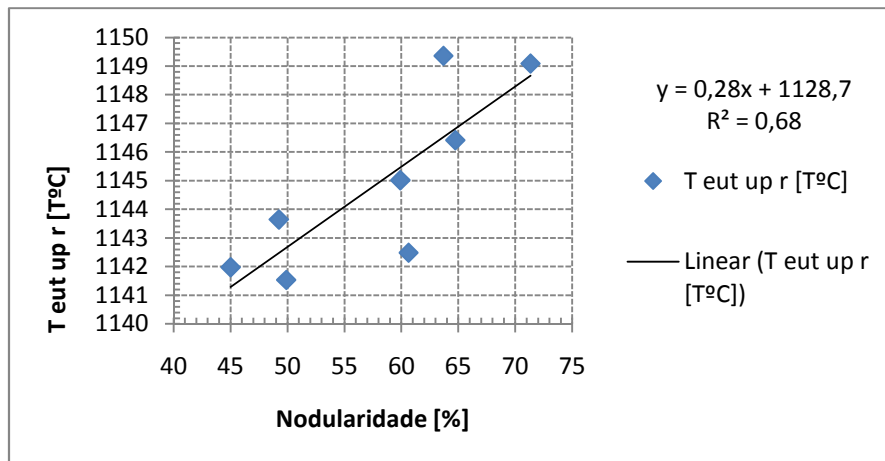
**Figura 42 – Melhor correlação entre a microestrutura e a análise térmica, utilizando os dados da variação do nodularizante.**

A variação do nodularizante tem um efeito muito característico nas curvas de arrefecimento do hipereutético. De facto, a diminuição do nodularizante provoca uma diminuição da  $T_{eut\ up\ r}$ . Através da análise da figura 43, é possível ver que existe uma tendência para que a diminuição do nodularizante aumente o sobrearrefecimento, mas não é possível afirmar se esta variação é causada pela variação do nodularizante, ou pela variação do carbono equivalente.



**Figura 43 – Efeito da variação do teor de nodularizante nas curvas de análise térmica.**

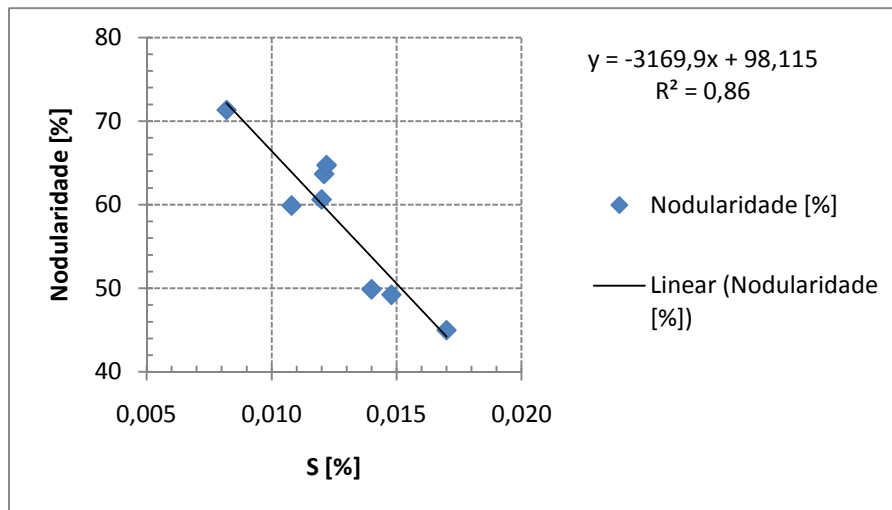
A variação da quantidade de nodularizante como era de esperar, também se correlaciona com a nodularidade (figura 44), através da  $T_{eut\ up\ r}$  como foi demonstrado na figura anterior. A recta que melhor se ajusta aos pontos do gráfico que correlaciona a microestrutura com a curva de análise térmica possui um  $R^2$  muito convincente. Contudo, é evidente que a  $T_{eut\ up\ r}$  aumenta por influência da nodularidade das partículas de grafite.



**Figura 44 – Correlação entre a variação T eut up r em função da nodularidade da grafite.**

Voltando à figura 43 é possível verificar que à medida que o nodularizante tem tendência a diminuir a reacção tem tendência a estender-se no tempo. Este comportamento é característico do ferro compacto quando comparado com o ferro nodular. Assim, este comportamento vem reforçar a ideia de que a descida da T eut up r vai ter origem na diminuição da nodularidade, como já foi confirmado também pela correlação da figura 44. Outro aspecto que ainda não foi discutido, é o facto da nodularidade se apresentar tão reduzida, tendo como valor médio um valor a rondar os 60%, onde se devia esperar valores superiores a 75%.

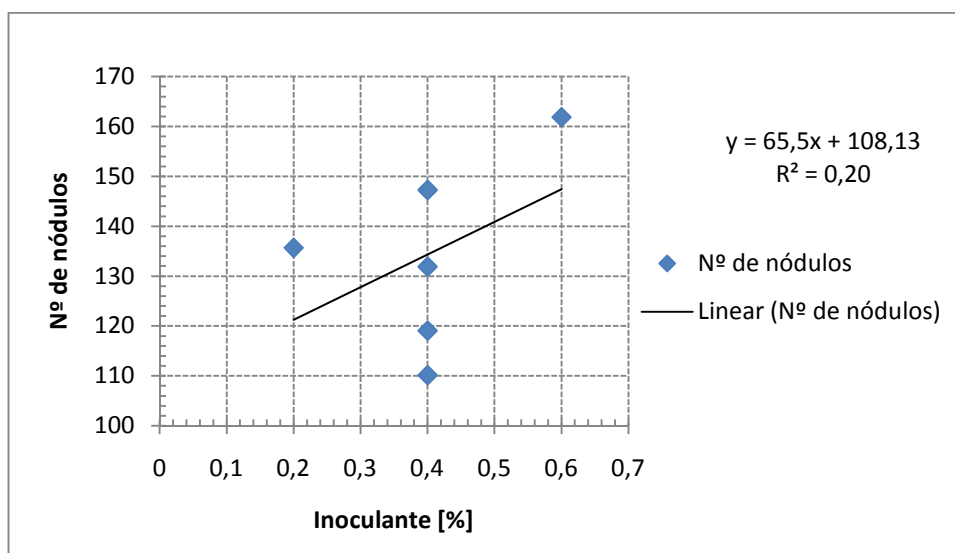
A justificação para a nodularidade ser tão baixa deve depender da variação da quantidade de enxofre no banho. Pois o enxofre é um dos elementos que prejudica a formação de nódulos com uma forma esférica. Quando o teor em enxofre é elevado, o nódulo cresce com uma forma deformada o que prejudica a nodularidade. A figura 45 apresenta influência do enxofre na nodularidade, que se correlaciona muito bem ( $R^2=0,86$ ). Como já foi referido, e está patente na figura o aumento do teor de enxofre leva a que a nodularidade baixe drasticamente.



**Figura 45 – Correlação da influência do enxofre na nodularidade, utilizando os dados da variação do nodularizante.**

### 7.3 Análise dos dados referentes à variação do inoculante

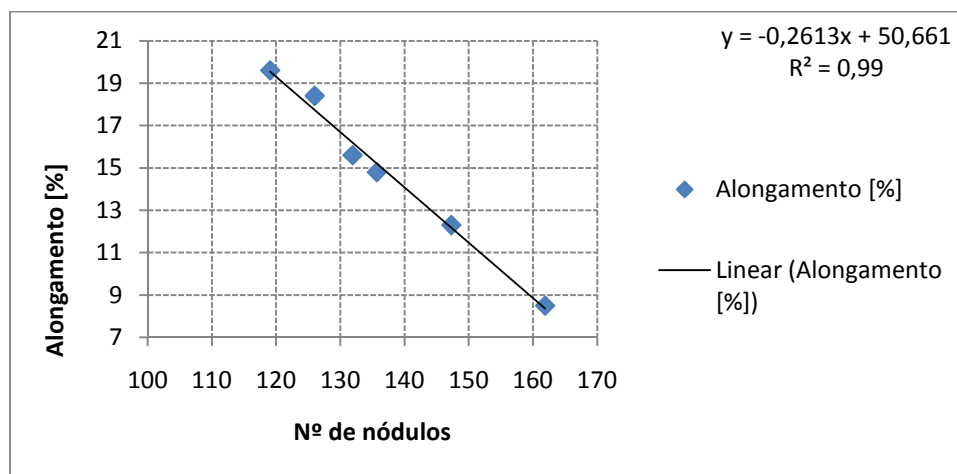
A variação do inoculante presume-se que interfira com a densidade de nódulos de grafite. A figura 46 apresenta a influência do inoculante no número de nódulos de grafite, onde é evidente pelo  $R^2$  da recta é muito fraca. Esta correlação tão baixa deve-se ao número reduzido de pontos de ensaio, face à variação do número de nódulos. Perante uma variação tão grande do número de nódulos (110 a 147) sobretudo para um teor adicionado de 0,4% de inoculante, enquanto a adição de apenas 0,2% de inoculante apresenta 137 nódulos.



**Figura 46 – Correlação entre o inoculante e o número de nódulos de grafite, utilizando os dados da variação do inoculante.**

De facto, a única explicação para existir uma variação tão grande no número de nódulos para a mesma porção de inoculante adicionado, é a existência um desvio no processo de produção. Como no processo de produção da empresa se recorre à inoculação prematura, o inoculante é adicionado à colher antes de se completar o seu enchimento. Assim, a proporção de metal que deve ser adicionado dependente da quantidade de inoculante que é introduzido primariamente e, para não existir uma variação na inoculação, o peso de metal líquido que é transferido para a colher tem que ser muito bem controlado. Se o método de controlo do peso do metal não for rigoroso, incorre-se na possibilidade de inocular o banho em excesso, no caso de a quantidade de metal que transferida para a colher ser inferior à prevista. Por outro lado, inoculação pode ser deficitária, quando a quantidade de metal transferido para a colher for superior à quantidade que previa.

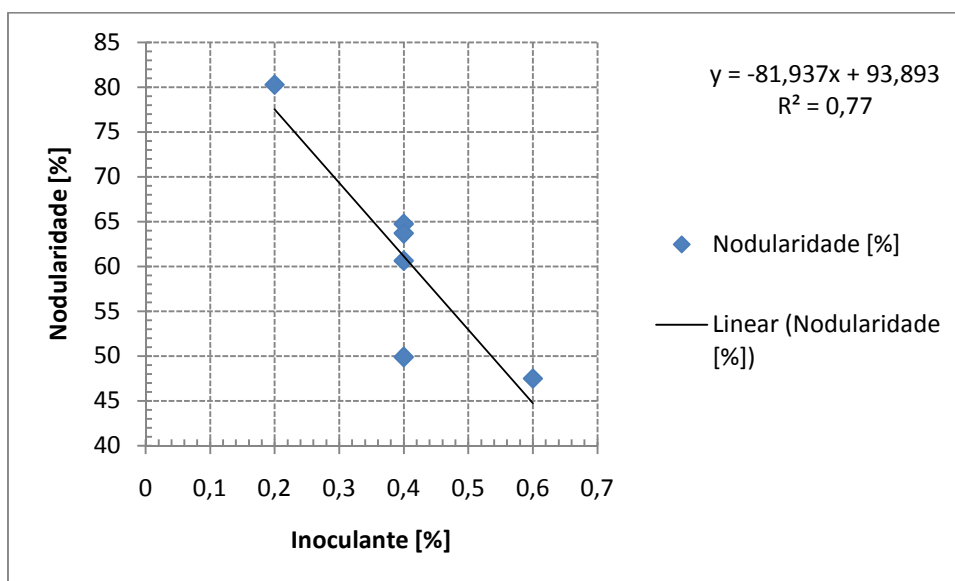
Quando se correlaciona a microestrutura com o desempenho, nomeadamente, o número de nódulos com o alongamento, verifica-se que o aumento do número de nódulos faz diminuir o alongamento. A figura seguinte, demonstra que nem sempre, quando existe uma correlação fraca entre o processo e a microestrutura (figura 46), que a correlação que se faz entre essa microestrutura e o desempenho (figura 47) vai continuar fraca. Isto é, podem existir factores que não estão contabilizados, mas que influenciam a primeira correlação, mas que não se manifestem noutras correlações.



**Figura 47 – Melhor correlação entre um parâmetro da microestrutura e um parâmetro do desempenho, utilizando os dados da variação do inoculante.**

Para além de o teor em inoculante fazer com que o alongamento diminua, por aumentar o número de nódulos, também se descobriu que o inoculante influencia a

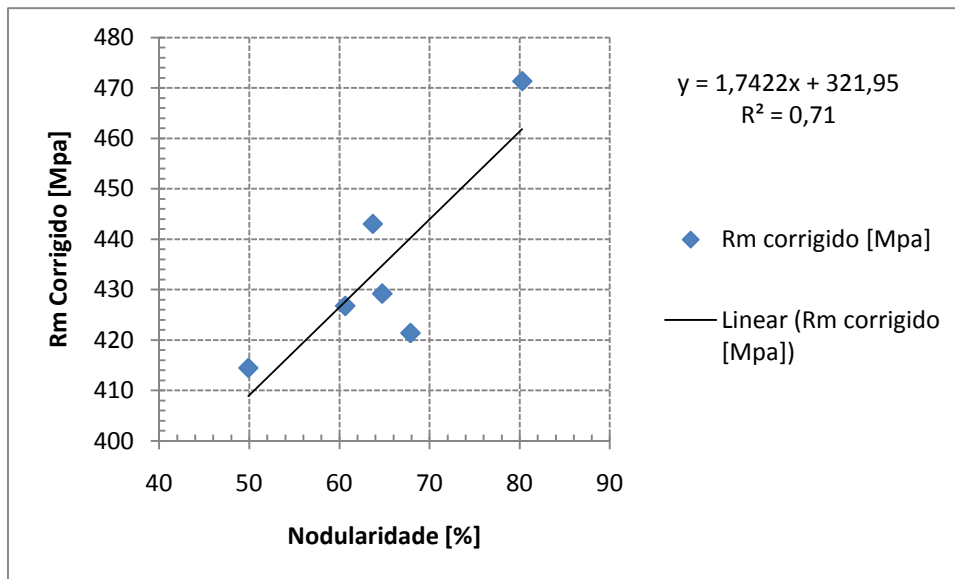
nodularidade da liga. Como é visível na figura 48, o aumento do inoculante faz com que a nodularidade diminua.



**Figura 48 – Correlação que representa a influência do teor de inoculante na nodularidade.**

Ao analisar a figura 49 é evidente que o aumento da nodularidade aumenta a resistência à tracção corrigida. No entanto, sabe-se através da análise da figura anterior que a o inoculante diminui a nodularidade e a diminuição da nodularidade faz com que a resistência mecânica diminua. Tendo como base a avaliação da figura anterior, pode-se concluir que a adição em excesso de inoculante faz com que a nodularidade da grafite diminua. Isto acontece, porque o inoculante possui na sua composição química bismuto, que é um elemento que afecta negativamente a nodularidade. Quanto maior for o teor de inoculante adicionado maior é a percentagem de bismuto que se incorpora no banho, o que leva a uma diminuição da nodularidade.

Através da análise da figura 49 é evidente que a nodularidade e resistência mecânica corrigida variam no mesmo sentido.



**Figura 49 – Correlação que representa o efeito da nodularidade no Rm corrigido, utilizando os dados da variação do inoculante.**

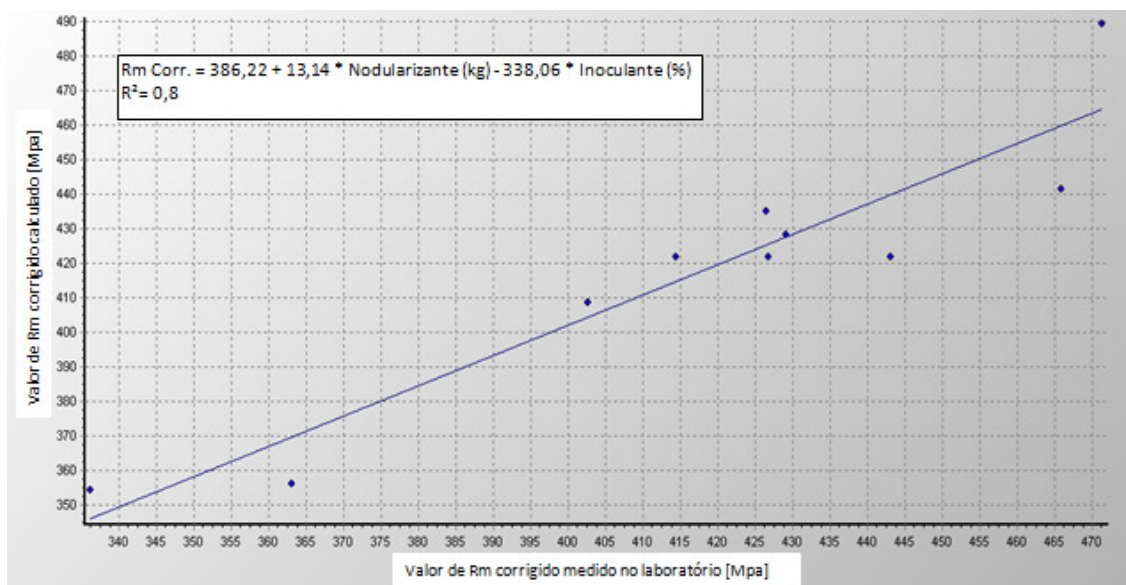
Isto é, o aumento da nodularidade em 1% faz com que a resistência mecânica aumente 1,7 Mpa. De facto, esta tendência de aumentar a resistência por aumento da nodularidade vem confirmar o que é descrito pela bibliografia <sup>[2,3]</sup>.

## 7.4 Correlações com mais de duas variáveis

Ao utilizar todos os dados (variação do nodularizante e inoculante) que foram sujeitas a controlo da temperatura liquidus, é possível avaliar o que se passa na realidade com as variáveis do processo e qual a sua influência nos parâmetros que permitem classificar uma liga microestrutura, ou desempenho. Começando por avaliar o efeito da adição do inoculante e do nodularizante, em simultâneo com a resistência à tracção (figura 50). Este tipo de correlação produzida utilizando o software de estatística CSL<sup>®</sup>, permite correlacionar mais de duas variáveis ao mesmo tempo.

O software gera várias equações e testa-as para cada ponto, para que o conjunto de todos os pontos tenha o menor desvio possível ao ponto obtido no laboratório. A equação que apresenta menores desvios entre os valores obtidos no laboratório e os pontos calculados, é apresentada como a melhor relação entre as variáveis.

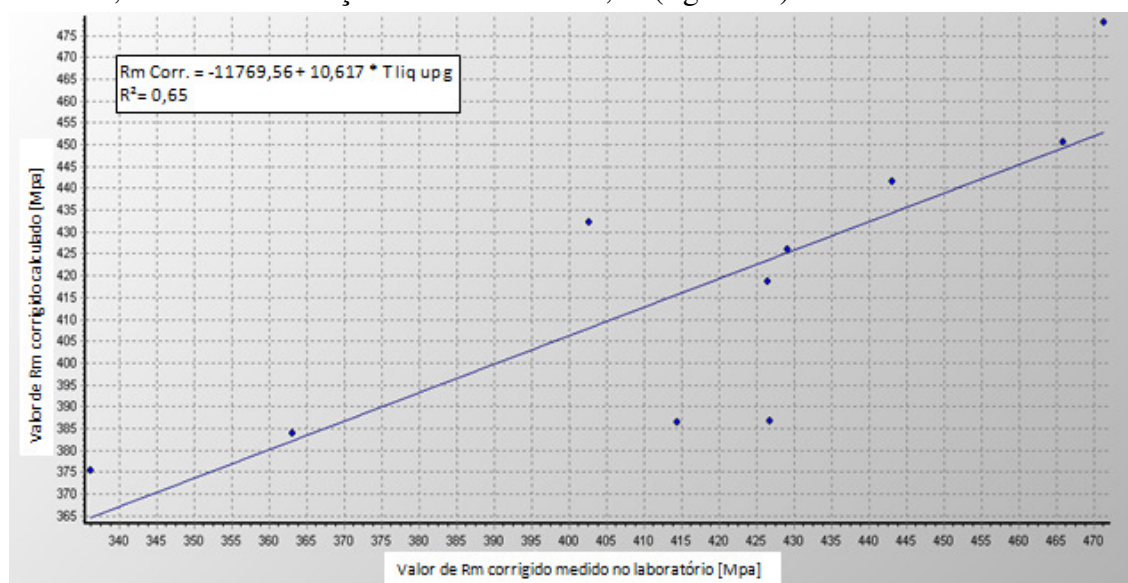




**Figura 50 – Correlação entre duas variáveis do processo, (teor de inoculante e nodularizante) e o Rm corrigido, utilizando dados da variação do inoculante e do nodularizante.**

Como já tinha sido assimilado nos pontos anteriores, através da representação desta figura confirma-se que o aumento do nodularizante corresponde a um aumento da resistência mecânica e que por seu lado, o inoculante tem um efeito contrário, devido ao sinal negativo na equação da linha de tendência.

A utilização de duas variáveis numa correlação é muito melhor do que a utilização de uma única variável, pois a utilização de duas variáveis permite aumentar o  $R^2$ , quando comparada com a mesma correlação, utilizando apenas uma variável. Por exemplo, a melhor correlação entre a análise térmica e o Rm corrigido, utilizando apenas uma variável, possui um  $R^2$  de 0,65 (figura 51). No caso de utilizar duas variáveis, a mesma correlação fica com  $R^2$  de 0,89 (figura 52).



**Figura 51 – Melhor correlação entre a análise térmica e o Rm corrigido, utilizando apenas uma variável.**

O que está representado nas figuras 51 e 52 é a variação entre os pontos de do Rm corrigido, medidos no laboratório e os pontos do Rm corrigido, calculado através da equação apresentada. No cálculo do Rm teórico, a(s) variável(eis) da função correspondem a pontos da curva de análise térmica.

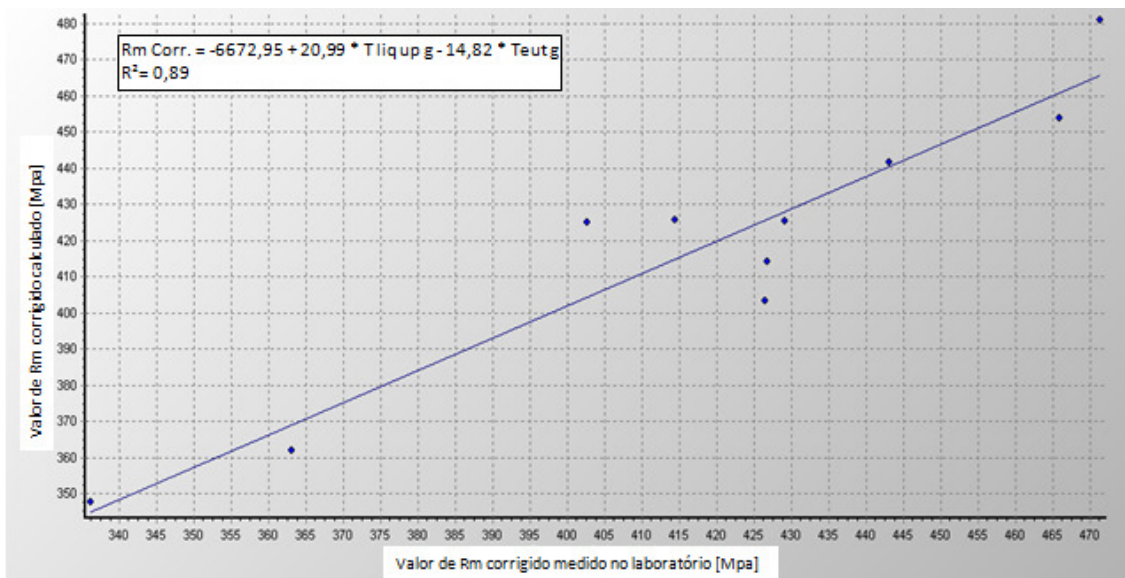


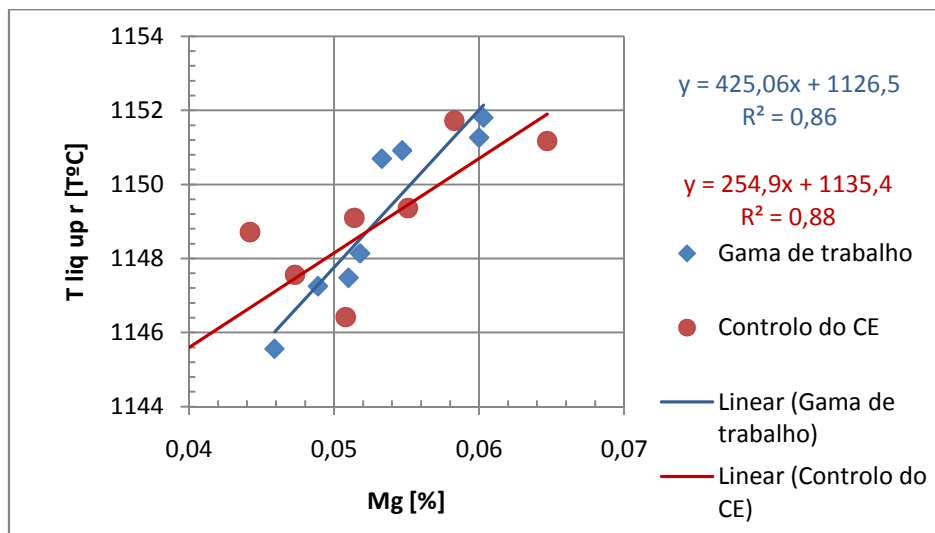
Figura 52 – Melhor correlação entre duas variáveis de análise térmica (Tliq up g e T eut g) e o Rm corrigido.

A razão pela qual não se utilizam duas ou mais variáveis nas correlações, prende-se com o facto de ser estatisticamente incorrecto utilizar mais do que uma variável para um número de pontos que se produziram neste trabalho. A utilização de duas variáveis implica a correlação de 30 pontos no mínimo. Pelo menos fica o registo de que o  $R^2$  das correlações pode ser aumentado através do recurso a mais do que uma variável, quando o número de pontos assim o permitir.

## 7.5 Comparação da equação das rectas que correlacionam pontos de origens diferentes

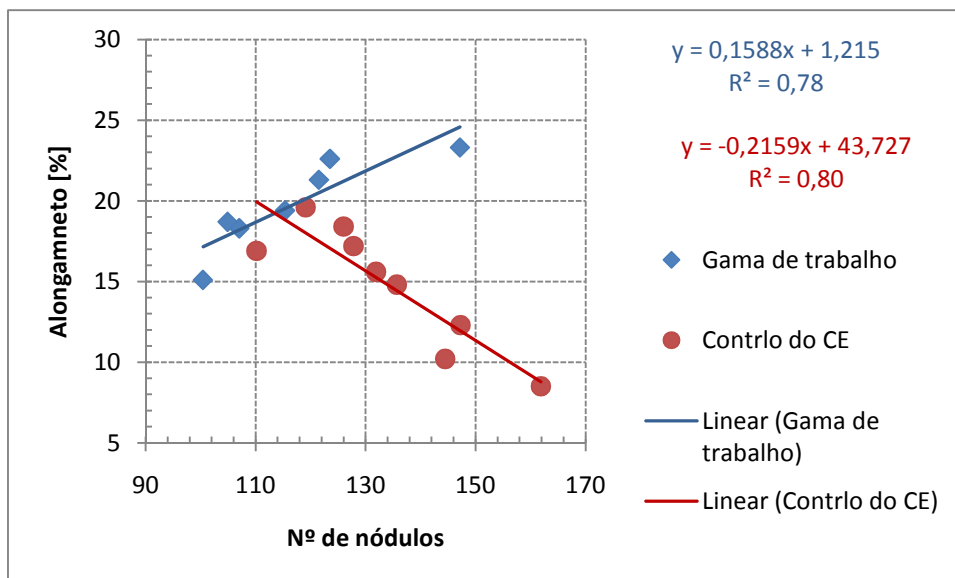
As correlações que têm vindo a ser apresentadas ao longo deste trabalho têm se baseado em valores com um controlo bastante apertado do CE, embora os parâmetros do processo como a quantidade de nodularizante adicionada ou mesmo a quantidade de inoculante adicionada tenham variado bastante. O que se pretende com esta comparação é, saber até que ponto as equações que foram obtidas em condições controladas de processamento são válidas para a previsão do estado do metal em condições de na gama de trabalho.

Tomando como exemplo a figura 53, verifica-se que o teor em Mg possui uma correlação elevada, quer na gama de trabalho quer na série de ensaios onde foi feito o controlo do carbono equivalente. As equações das rectas que melhor se ajustam aos pontos de cada série embora sendo diferentes não são antagónicas, sendo perceptível que a eliminação do ponto mais à esquerda e mais à direita da série “Controlo do CE” reduzisse a diferença entre as duas equações.



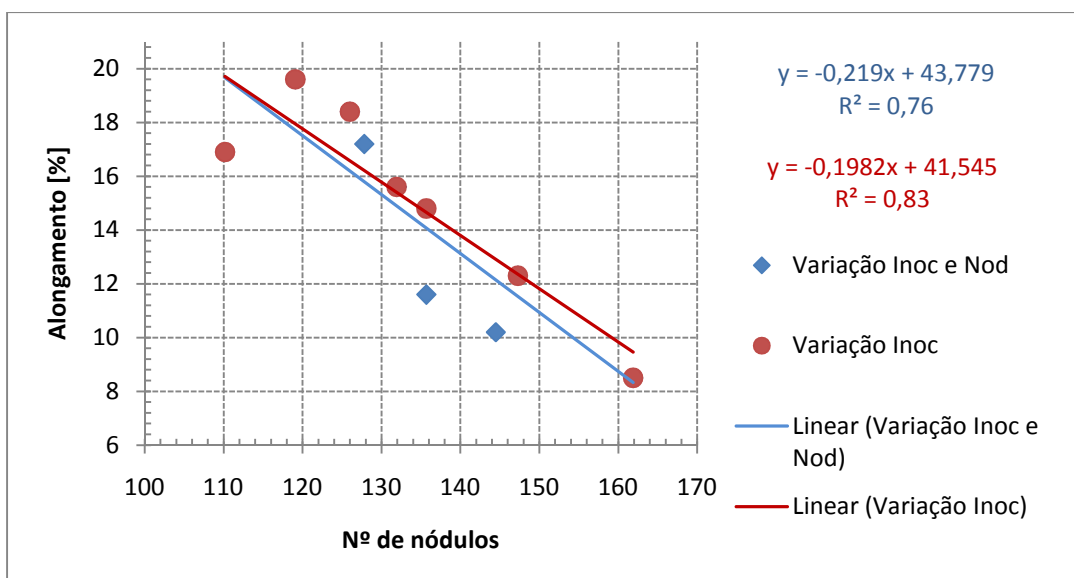
**Figura 53 – Comparação entre a equação das rectas da mesma correlação, utilizando dados com origens diferentes. Os pontos representados a azul pertencem à gama de trabalho, enquanto os pontos representados a vermelho foram controlados em relação ao CE.**

Pode-se obter uma equação de uma recta muito próxima da outra recta, como acontece na figura anterior, como também pode ocorrer que a disposição dos pontos de cada série seja tão diferente que as equações das rectas que melhor se ajustam tenham declives com sinal contrário. Como acontece com a correlação entre o número de nódulos e o alongamento, representado na figura 54. Embora, ambas as equações possuam  $R^2$  relativamente elevados, as duas equações são incompatíveis. Esta exposição tenta demonstrar que, a utilização das equações das rectas só deve ser aplicada para prever qualquer tipo de fenómeno, no caso de o ensaio ter sido produzido em condições semelhantes às condições que deram origem à equação da recta.



**Figura 54 - Comparação entre a equação das rectas da mesma correlação, utilizando dados com origens diferentes. Os pontos representados a azul pertencem à gama de trabalho, enquanto os pontos representados a vermelho foram controlados em relação ao CE.**

No caso de se utilizarem pontos em que o carbono equivalente foi controlado durante o processo de produção da liga, a equação da recta associada à variação do inoculante quase não se diferencia da equação que depende simultaneamente da variação do inoculante e do nodularizante (figura 55), assim pode-se utilizar uma recta apenas nas duas situações.



**Figura 55 – Comparação entre a equação das rectas, utilizando dados de origem diferente. Os pontos representados a azul são obtidos pela variação do inoculante e do nodularizante, os pontos a vermelho são obtidos utilizando os dados da variação do inoculante.**

O mesmo acontece na figura 56, onde se recta que está associada à variação do nodularizante e a recta que está associada à variação do inoculante e do nodularizante possuem quase a mesma equação. Assim, nas duas condições diferentes é possível utilizar a mesma recta, para prever qual a  $T_{eut up g}$  em função do teor de Mg.

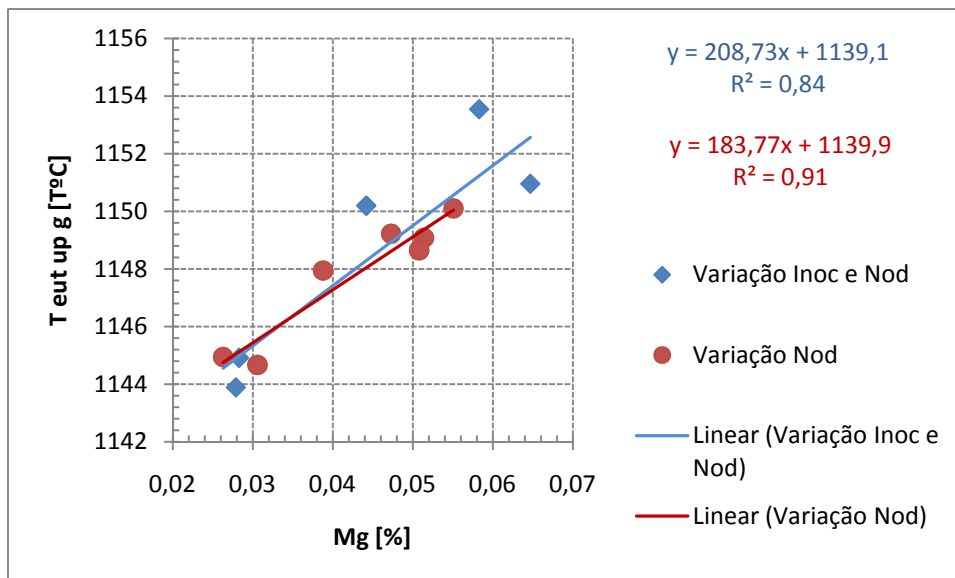


Figura 56 - Comparação entre a equação das rectas, utilizando dados de origem diferente. Os pontos representados a azul são obtidos pela variação do inoculante e do nodularizante, os pontos a vermelho são obtidos utilizando os dados da variação do nodularizante.

É de ressaltar que esta coincidência das equações não é regra geral, mesmo para valores que tenham o CE igual. Para se utilizar as rectas em situações diferentes é necessário comprovar que a variação das equações não é significativa.

## 8 Considerações finais

A aplicação da análise térmica no processo de produção do ferro fundido nodular é extremamente vantajosa pois permite controlar a qualidade do banho com uma certeza considerável. Além disso a partir das correlações matemáticas produzidas no trabalho, é possível prever a qualidade do metal, quer em termos microestruturais quer em termos de desempenho.

A partir dos resultados obtidos pela realização do trabalho prático, pode-se concluir que:

- ✓ O desempenho depende directamente da microestrutura da liga e a microestrutura é dependente dos parâmetros de processo.
- ✓ Alguns desvios do processo, podem diminuir o  $R^2$ , pois o efeito produzido por esse desvio do processo pode ser tão ou mais relevante do que a variável que se

está a considerar. Como acontece com o Rm que dependia mais do teor de perlite promovido pelo cobre, do que do teor em Mg.

- ✓ O Rm corrigido permite efectuar correlações com  $R^2$  mais elevado.
- ✓ A adição de Mg origina um aumento na densidade de nódulos que se forma na reacção eutética. O aumento do número de nódulos é responsável pelo aumento do Rm. O teor em Mg pode ser controlado através da Teut low g da curva de análise térmica.
- ✓ A adição de nodularizante aumenta a  $T_{liq \rightarrow ur}$  que é influenciada pelo aumento da nodularidade. E, quanto maior for a nodularidade maior é a resistência à tracção.
- ✓ A diminuição do nodularizante caracteriza-se por provocar uma perda de nodularidade. Esta perda de nodularidade aumenta o sobrearrefecimento da primeira inflexão e prolonga o ponto que corresponde à  $T_{eut \rightarrow ur}$  no tempo, como acontece com o ferro compacto, quando comparado com o ferro nodular.
- ✓ A presença do enxofre no banho metálico, influencia negativamente a nodularidade. Segundo a correlação o aumento de 0,01% de enxofre diminui a nodularidade 66%.
- ✓ A correlação entre o inoculante e o número de nódulos (figura 46) é fraca, pois existe uma variação do processo, que provoca uma variação na densidade de nódulos muito maior do que a própria variação do inoculante.
- ✓ O aumento do inoculante faz aumentar o número de nódulos e, por conseguinte diminui o alongamento. Contudo, este aumento do inoculante também faz com que a nodularidade baixe, o que diminui o Rm.
- ✓ A nodularidade da grafite diminui com ao aumento do inoculante, pois possui na sua composição bismuto, que tal como o enxofre, prejudica a nodularidade.
- ✓ A utilização de mais do que uma variável, aumenta bastante o  $R^2$  mas a sua utilização não é estatisticamente correcta com o número de pontos que estavam disponíveis.
- ✓ As equações das rectas que relacionam os pontos que foram controlados (CE, temperatura de tratamento, teor de inoculante e nodularizante), não são aplicáveis para correlacionar pontos da gama de trabalho normal sem controlo.
- ✓ No caso de utilizar pontos de ensaios diferentes, em que se tenha feito variar parâmetros do processo como, o inoculante, o nodularizante ou ambos, é possível utilizar a equação da recta em outra correlação igual, obtida com outros

pontos. Isto é válido apenas quando o carbono equivalente é controlado em ambos os ensaios. Mas não se pode tomar isto como uma regra, pois pode haver exceções.

## **9 Sugestões para trabalhos futuros**

Após a realização deste trabalho, surgem muitas questões relacionadas com o que acontece ou de que forma acontece o arrefecimento da liga e qual a influência dos perlitizantes e do enxofre na microestrutura e na resistência. Outra questão pertinente que não ainda não está abordada relaciona-se com o tipo de transformações que ocorrem durante a solidificação do hipereutético e como se manifestam nas curvas de arrefecimento. Outro tema que era interessante estudar era por exemplo a formação de carbonetos e microrechupe. Ou, a validação do efeito da variação da técnica de inoculação.

## **10 Referências bibliográficas**

- [1] Smith, W. F. “Structure and Properties of Engineering Alloys”, 2ª Edição, Mc Graw Hill International Editions, USA, 1993, pp. 335-363.
- [2]. Davis, J. R. “Cast Irons”, ASM International-Materials Park, OH, ASM Specialty Handbook, USA, 1996. pp. 3-78 e 143-144.
- [3] Santos, Henrique. “Documentos teóricos da disciplina de Ligas Ferrosas”, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Porto, 2007.
- [4]. Silva Ribeiro, C. A., “Apontamentos de Fundição”, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Porto, 2005.
- [5] A 247 – 67, Standard Test Method for Evaluating the Microstructure of Graphite in Iron Castings, ASTM, United States, 1998.
- [6] ASM Handbook, “Casting”, volume 15, ASM International, USA, 1998, pp. 405-415 e 1365-1464.
- [7] ASM Handbook, “Properties and Selection Irons Steels and High Performance Alloys”, volume 1, ASM International, USA, 1998, pp. 109-149.
- [8] ASM Handbook, “Metallography And Microstructures”, volume 9, ASM International, USA, 1998, pp. 1283-1381.

- [9] Ecob, C.M., “A Review of Common Metallurgical Defects in Ductile Cast Iron- Causes and Cures”, Foundry Products Division, Elkem AS.
- [10] Anjos, Vítor, “Estudo das curvas de análise térmica e sua aplicação no controlo de produção de Ferro Fundido Compacto”, Tese de Mestrado: Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2008.
- [11] Elkem ASA, Foundry Products, “The Sandwich Pocket Process”, Technical Information 11, disponível em [www.foundry.elkem.com](http://www.foundry.elkem.com), acesso em 18/01/10.
- [12] Elkem ASA, Foundry Products, “Inoculation of Cast Iron”, Technical Information 2, disponível em [www.foundry.elkem.com](http://www.foundry.elkem.com), acesso em 18/01/10.
- [13] Elkem ASA, Foundry Products, “In-the-Mould Nodularisation”, Technical Information 35, disponível em [www.foundry.elkem.com](http://www.foundry.elkem.com), acesso em 18/01/10.
- [14] Oliveira, Manuel Joaquim, Malheiros, Luís Filipe, Silva Ribeiro, C. A., “Evaluation of the heat of solidification of cast irons from continuous cooling curves”. *Journal of Materials Processing Technology*, 92-93, 1999, pp. 25-30.
- [15] Anjos, Vítor, “Softwares para controlo de produção de Ferro Fundido Nodular e Compacto com aplicação das técnicas de análise térmica”, 6º Congresso de fundição Ibérica, OCC GmbH.
- [16] Vitor Anjos, Wolfgang Baumgart, Oliver Kloetzen, Carlos A. Silva Ribeiro, João Cunha, "A New Thermal Analysis Method for Compact Graphite Iron Production", The Carl Loper Cast Iron Symposium, Wisconsin, USA.
- [17] Anjos, Vitor, Baumgart, Wolfgang, “Portfolio 2009”, OCC GmbH, Germany, 2009.
- [18] Eli David, "Shrinkage in Nodular Iron", *Ductile Iron News*, Ductile Iron Society, Ohio, USA, 2001 disponível em [www.ductile.org](http://www.ductile.org), acesso em 23/12/2009.
- [19] Chaudhari, M . D., Heine, R. W ., Loper, C. R. Jr., “Principles Involved in the Use of Cooling Curves in Ductile Iron Process Control”, Dept. of Metallurgical Engineering, University of Wisconsin, Madison, Wisconsin.
- [20] Anjos, Vitor, “Aplicação das Técnicas de Análise Térmica a Processos de Fundição”, OCC GmbH.
- [21] Elkem ASA, “Cast Iron Inoculation – The Tecnology of Graphite Shape Control”, Foundry Products Division, Oslo, Norway, 2004.
- [22] Ductile iron News, “Thermal Analysis”, Ductile Iron Society, disponível em [www.ductile.org/Magazine/2002\\_1/thermal.htm](http://www.ductile.org/Magazine/2002_1/thermal.htm), acesso em 15/01/10.



- [23] Cabanne, Pierre-Marie, “THERMAL ANALYSIS : A USEFUL TECHNIQUE FOR THE FOUNDRYMAN”, Sorelmetal Technical Services, Suggestions for ductile iron production, Sorelmetal Rio Tinto Iron & Titabium Inc
- [24] Lekakh, S., Loper, C. R. Jr., “Improving Inoculation of Ductile Iron”, University of Wisconsin-Madison, American Foundry Society, 2003.
- [25] Loper, C. R. Jr., “Inoculation of Cast Iron - Summary of Current Understanding”, University of Wisconsin, Madison, Wisconsin.
- [26] Campos Guimarães, R., Sarsfield Cabral, J. A., “Estatística”, McGraw Hill Portugal, Lisboa, 1997, pp.231 – 261 e 427 – 483.